

**Neue Quellen für Singulett-Sauerstoff
durch Mikrowellenentladung von Gasen**

**Mechanistische Untersuchungen zu Reaktionen
von Singulett-Sauerstoff mit Olefinen
und Alkoholaten in Lösung**

Dieter Haisch

1977

NEUE QUELLEN FÜR SINGULETT-SAUERSTOFF
DURCH MIKROWELLENENTLADUNG VON GASEN

MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZU REAKTIONEN
VON SINGULETT-SAUERSTOFF MIT OLEFINEN
UND ALKOHOLATEN IN LÖSUNG

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Dieter Haisch

aus

Stuttgart

1976



1. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Gollnick

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1977

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Klaus Gollnick

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Oktober 1971 bis November 1975 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für die mir erwiesene Unterstützung und persönliche Förderung.

Mein Dank gilt Herrn G. Schade vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Abteilung Strahlenchemie) für die zur Verfügung gestellten Untersuchungsergebnisse.

Ferner danke ich allen Mitarbeitern des Instituts, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben, wobei Herr H. Huber hervorgehoben sei, auf dessen Rat und Hilfe ich mich bei apparativen Schwierigkeiten am Gaschromatographen und anderen physikalischen Geräten stets verlassen konnte.

Außerdem danke ich Fräulein B. Welser, die mir einen Teil der Schreibarbeiten für die Entwürfe abnahm.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1.	Elektronische Zustände von molekularem Sauerstoff	1
2.	Nachweis von Singulett-Sauerstoff	3
3.	Darstellung von Singulett-Sauerstoff	5
3.1.	Physikalische Methoden	5
3.2.	Thermochemische Methoden	8
4.	Reaktionsbestimmende Eigenschaften von Singulett-Sauerstoff	9
5.	Reaktionen von Singulett-Sauerstoff	9
5.1.	Die 1,4-Cycloaddition mit Olefinen	9
5.2.	Addition an Olefine zum En-Produkt	11
5.3.	Die 1,2-Addition an Olefine	12
5.4.	Die Reaktionen mit Aminen, Sulfiden und Alkoholaten	14
6.	Photodynamischer Effekt	16

THEORETISCHER TEIL

1.	Plasmachemische Erzeugung von Singulett-Sauerstoff	18
1.1.	Singulett-Sauerstoff, $O_2(^1\Delta_g)$, im Plasma von Sauerstoff	18
1.2.	Plasmen sauerstoffhaltiger Gase	19
1.2.1.	Mikrowellenentladung von N_2O	21
1.2.2.	Mikrowellenentladung von NO	24
1.2.3.	Mikrowellenentladung von NO_2	27
1.2.4.	Mikrowellenentladung von SO_2	31
1.2.5.	Mikrowellenentladung von Dimethylsulfoxid (DMSO)	33
1.2.6.	Mikrowellenentladung von H_2CO	35
1.2.7.	Mikrowellenentladung von CO	39
1.2.8.	Vergleich von Ascaridol ausbeuten	41
1.2.9.	Produkte bei der Mikrowellenentladung sauerstoffhaltiger Gase	43
1.2.10.	Zur Natur des Plasmas	45

2.	Zur Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit isolierten und konjugierten C=C-Doppelbindungen	46
2.1.	Die 'En-Reaktion' von Singulett-Sauerstoff mit isolierten C=C-Doppelbindungen	46
2.1.1.	Photosensibilisierte Oxygenierung von 2,3-Dimethyl-2-buten (TME) . .	50
2.1.2.	Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit 2,3-Dimethyl-2-buten in Gegenwart von Natriumazid	51
2.1.3.	Ausschluß der Addition von HN ₃ an die Doppelbindung von 2,3-Dimethyl-buten-(1)-hydroperoxid-(3) oder 2,3-Dimethylbuten-(1)-ol-(3)	53
2.1.4.	Zum kinetischen Einfluß der Azidionen	54
2.1.5.	Formalkinetik zur photosensibilisierten Oxygenierung von Olefinen in Gegenwart von Azidionen	56
2.1.5.1.	Mechanismus I und II	56
2.1.5.2.	Zur Wechselwirkung von O ₂ (¹ Δ _g) mit Azidionen	58
2.1.5.3.	Mechanismus III	59
2.1.5.4.	Auswertung der kinetischen Messungen (nach K. GOLLNICK)	61
2.1.5.5.	Thermodynamische Betrachtungen	62
2.2.	Elektrolyse von Natriumazid in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten und Sauerstoff	63
2.2.1.	Zur Elektrolyse von Natriumazid	63
2.2.2.	Elektrochemische Darstellung von 2-Azido-2,3-dimethylbutan-hydroperoxid-(3)	64
2.2.3.	Elektrochemische Darstellung von 3-Azido-2,3-dimethylbutanol-(2) . .	66
2.2.4.	Weitere Elektrolyseprodukte	68
2.2.5.	Elektrolyse unter Stickstoff und mechanistische Schlußfolgerungen . . .	69
2.3.	Regioselektive Azidohydroperoxidsynthese	70
2.4.	Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit konjugierten Dienen	72
2.4.1.	Photosensibilisierte Oxygenierung von α-Terpinen in Abwesenheit und Gegenwart von Natriumazid	75
2.4.2.	Analytische Gaschromatographie	76
2.4.3.	Photochemische und thermische Zersetzung von Ascaridol	78
2.4.4.	Behandlung von 1.2 : 3,4-cis-Diepoxy-p-menthan und Ascaridol mit Natriumazid	79
2.5.	Elektrolyse von Natriumazid in Gegenwart von α-Terpinen und Sauerstoff	80

	Seite
2.5.1. Analytische Gaschromatographie	81
2.5.2. Ausschluß von Ascaridol als Elektrolyseprodukt	83
2.6. Produkte der Photooxygenierungs- und Elektrolyseversuche in Gegenwart von α -Terpinen und Natriumazid	84
2.6.1. Die Auftrennung der Produkte	85
2.6.2. Strukturaufklärung der Produkte	86
2.6.2.1. ^1H -Kernresonanzspektroskopie	88
2.6.2.2. ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie	91
2.6.2.3. Europium(III)-Komplex-induzierte Verschiebung der ^1H -Kernresonanzsignale.	96
2.6.2.4. Klassifizierung der Alkohole in DMSO- d_6	106
2.7. Zusammenfassende mechanistische Diskussion	111
2.7.1. Zur elektrochemischen Erzeugung von Superoxidanionen	117
2.7.1.1. Ausschluß der Beteiligung von Superoxidanionen am Elektrolysemechanismus	118
2.7.1.2. Kaliumsuperoxid und α -Terpinen in Gegenwart von Natriumazid	119
2.8. Versuch der Darstellung von Hydroperoxyazid in der Gasphase	119
3. Zur Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Alkoholen	120
3.1. Zum Mechanismus	120
3.2. Alkoholate und Reaktionsprodukte	122
3.3. Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit tert.-Butylalkoholat	125
3.3.1. Versuchsergebnisse	125
3.3.2. Mechanistische Auswertung	125
3.3.3. Reaktion von Isobutenoxid mit Peroxid	127
3.4. Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Isopropylalkoholat	128
3.4.1. Qualitative Versuchsergebnisse	128
3.4.2. Produktvergleich und mechanistische Auslegung	128
3.5. Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Benzylalkoholat	130
3.5.1. Qualitative Versuchsergebnisse	130
3.5.2. Produktvergleich und mechanistische Auslegung	131
3.6. Mechanistische Schlußfolgerungen	133

	Seite
4. ANHANG (zum THEORETISCHEN TEIL, Kapitel 2)	135
4.1. Zur PROBLEMSTELLUNG	135
4.2. Elektrochemische Reduktion von 2-Azido-2,3-dimethylbutan- hydroperoxid-(3)	135
4.3. Zum Mechanismus der Hydroperoxid-Zersetzung	136
4.4. Untersuchungsmethoden zur Reduktion von Hydroperoxiden	137
4.5. Reduktion der Hydroperoxide <u>1</u> und <u>2</u>	138
4.5.1. Einfluß von Natriumazid auf die Reduktion von <u>1</u>	138
4.5.2. Untersuchung gasförmiger Produkte	139
4.5.3. Beitrag Eisen-katalysierter Hydroperoxid-Zersetzung	141
4.5.4. Produkte in Lösung	142
4.6. Folgerungen aus den Untersuchungen zur Reduktion der Hydroperoxide <u>1</u> und <u>2</u>	143

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines	145
1.1. Herkunft und Reinheit der verwendeten Chemikalien	145
1.2. Physikalische Methoden und Meßgeräte	147
2. Darstellung einiger spezieller Verbindungen	148
3. Mikrowellenentladung von sauerstoffhaltigen Gasen	154
4. Photosensibilisierte Oxygenierungen	159
4.1. Photooxygenierungen von 2,3-Dimethyl-2-buten	163
4.1.1. Behandlung von 2,3-Dimethylbuten-(1)-hydroperoxid-(3) mit Natriumazid	164
4.2. Photooxygenierungen von α -Terpinen	165
4.2.1. Behandlung von 1,2:3,4-cis-Diepoxy-p-menthan und Ascaridol mit Natriumazid	167
5. Elektrolyseversuche	167
5.1. Elektrolyse von Natriumazid in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten und Sauerstoff in geteilter Zelle	167
5.2. Elektrolyse von Natriumazid in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten und Sauerstoff in ungeteilter Zelle	169

	Seite
5.3. Elektrolyse von Natriumazid in Gegenwart von α -Terpinen und Sauerstoff in ungeteilter Zelle	171
5.3.1. Spaltrohrdestillation der Elektrolyseprodukte	172
5.3.2. Elektrolyse in Gegenwart von Ascaridol in ungeteilter Zelle	173
5.4. NMR-Spektroskopie der p-Menthenprodukte	174
5.4.1. ^1H -NMR-Spektroskopie in DCCl_3	174
5.4.2. ^1H -NMR-Spektroskopie in $\text{DMSO}-d_6$	175
5.4.3. Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale durch Europium(III)-Komplex ($\text{Eu}(\text{DPM})_3$)	176
5.4.4. ^{13}C -NMR-Spektroskopie	180
5.5. Elektrolyse von Natriumazid in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten und Stickstoff in geteilter Zelle	180
5.6. Einwirkung von Superoxidanionen auf α -Terpinen in Anwesenheit von Natriumazid	181
5.7. Versuch der Darstellung von Hydroperoxyazid in der Gasphase	182
6. Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Alkoholaten	183
6.1. Einwirkung von Singulett-Sauerstoff auf tert.-Butylalkoholat	183
6.2. Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Isopropylalkoholat	184
6.2.1. Quantitative Acetonbestimmung	186
6.2.2. Quantitative Essigsäurebestimmung	188
6.2.3. Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Isopropyl-alkoholat in Gegenwart von Kronenäther (18-Krone-6)	189
6.3. Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Benzylalkoholat	190
6.3.1. Quantitative Benzaldehydbestimmung	191
6.3.2. Vergleichsversuche	194
6.3.3. UV-Messungen und Gaschromatographie	195
7. Reduktion von Hydroperoxiden	196
7.1. Elektrochemische Reduktion von 2-Azido-2,3-dimethylbutan-hydroperoxid-(3)	196
7.2. Reduktion von 2,3-Dimethylbuten-(1)-hydroperoxid-(3)	197
7.3. Untersuchung gasförmiger Produkte	199
7.4. Produkte in Lösung	201
ZUSAMMENFASSUNG	204
LITERATURVERZEICHNIS	208

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG *

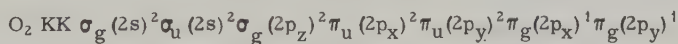
Die Typ II-photosensibilisierte Oxygenierung** von organischen Substraten wie Aromaten, s-cis-1.3-Dienen, cyclischen 1.3-Dienen, Furanderivaten und anderen Heteroaromaten, sowie Olefinen, Aminen, Sulfiden und Alkoholen erfolgt durch Reaktion mit Singulett-Sauerstoff, $O_2(^1\Delta_g)$.

Schon vor mehr als 40 Jahren formulierte KAUTSKY (Lit. 2) bei photosensibilisierten Oxygenierungen einen Mechanismus über Singulett-Sauerstoff als reaktive Zwischenstufe, doch stieß seine Hypothese zeit seines Lebens auf Ablehnung. Erst als es vor gut zehn Jahren gelang, Singulett-Sauerstoff thermochemisch und durch Mikrowellenentladung zu erzeugen, fand sein Vorschlag Bestätigung und allgemeine Anerkennung.

1. Elektronische Zustände von molekularem Sauerstoff

Zum Verständnis des Sauerstoffmoleküls erweist sich die Molekül-Orbital-Theorie (MO-Theorie) sehr hilfreich: Eine einfache MO-Beschreibung verdeutlicht den Triplett-Grundzustand und damit den Paramagnetismus des Sauerstoffmoleküls (Abb. 1).

Elektronenkonfiguration des Triplett-Grundzustandes von molekularem Sauerstoff:



Nach Auffüllung der Molekülorbitale mit den Valenzelektronen der O-Atome besetzen die zwei letzten Elektronen nach Hundscher Regel die beiden entarteten π^* -Orbitale (π_g^-) mit parallelem Spin.

* Ein Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und ein tabellarischer Formelschlüssel befindet sich am Ende der Arbeit auf einer Falttafel.

** Zur Definition siehe Lit. 1.

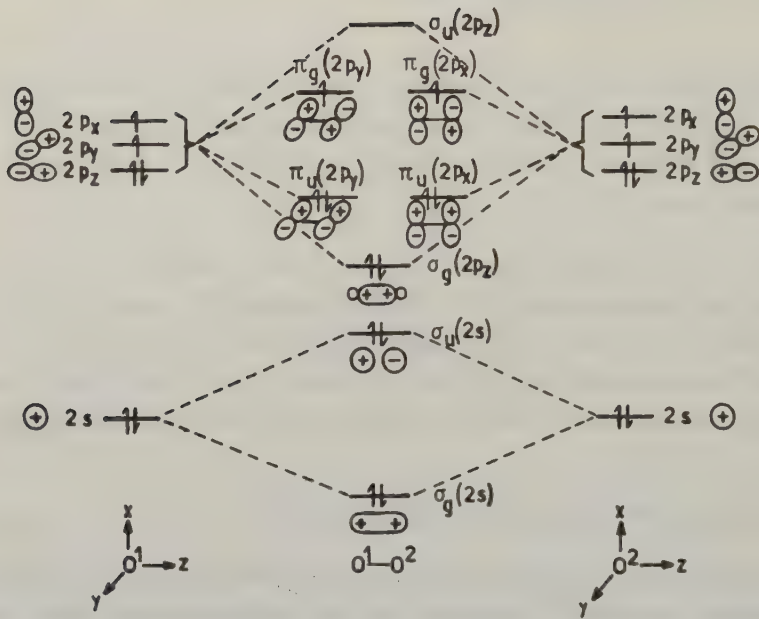


Abb. 1 Einfache Linearkombination der Sauerstoff-Atomorbitale zu den O_2 -Molekülorbitalen; Elektronenkonfiguration von Sauerstoff im Grundzustand (Lit. 3)

Die Elektronenkonfiguration mit niedrigstem Energieinhalt des molekularen Sauerstoffs wird durch den $^3\Sigma_g^-$ -Zustand repräsentiert. 22.6 kcal/mol (Lit. 4) über dem Grundzustand liegen zwei (bei freien Sauerstoffmolekülen) energetisch entartete $^1\Delta_g^-$ -Zustände; 37.7 kcal/mol (Lit. 4) über dem Grundzustand folgt der $^1\Sigma_g^+$ -Zustand.

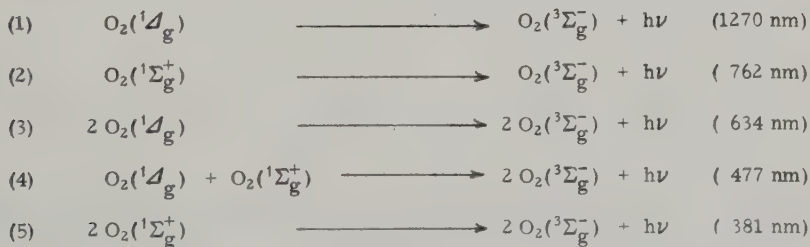
Tab. 1 Energieärmste Elektronenkonfigurationen von molekularem Sauerstoff

Elektronischer Zustand	Relative Energie	Lebensdauer [sec]	
	[kcal/mol] (Lit. 4)	Gasphase (Lit. 23)	Lösung (Lit. 5)
$^1\Sigma_g^+$	37.7	7	10^{-11}
$^1\Delta_g$	22.6	$3 \cdot 10^3$	$10^{-6}-10^{-3}$
$^3\Sigma_g^-$	0.0	∞	∞

Da der $^1\Sigma_g^+$ -Zustand in Lösung äußerst kurzlebig ist, steht für eine Oxygenierungsreaktion mit Singulett-Sauerstoff lediglich der $^1\Delta_g$ -Zustand mit wesentlich größerer Lebensdauer als reaktive Spezies zur Verfügung.

2. Nachweis von Singulett-Sauerstoff

Rückkehr von Singulett-angeregtem Sauerstoff in den Grundzustand ist von mehreren beobachtbaren Emissionen begleitet (Lit. 6, 7, 8, 9).



Die Emissionen nach den Gln. (3), (4) und (5) erfolgen von zwei angeregten O_2 -Molekülen aus, welche zuvor miteinander in Kontakt getreten sind.

Das erste Ionisierungspotential (Auftrittspotential) liegt für $O_2(^1\Delta_g)$ um knapp 1 eV unter demjenigen von $O_2(^3\Sigma_g^-)$. Daher kann die Massenspektrometrie hilfreiche Dienste zur Entdeckung von $O_2(^1\Delta_g)$ leisten (Lit. 10).

Das Ionisierungspotential von $O_2(^1\Sigma_g^+)$ übertrifft dasjenige von $O_2(^3\Sigma_g^-)$ um 1.6 eV, was ebenfalls zum Nachweis genutzt werden kann (Lit. 11).

Die ESR-Spektroskopie eignet sich als spezifische Nachweismethode von $O_2(^1\Delta_g)$ (Lit. 12); dieser weist einen Gesamt-Bahndrehimpuls von $J = 2$ in Richtung der Kernverbindungsline auf. Während $O_2(^1\Sigma_g^+)$ diamagnetische Eigenschaften besitzt und deshalb kein ESR-Signal verursacht, kann $O_2(^1\Delta_g)$ aufgrund seines Paramagnetismus neben $O_2(^3\Sigma_g^-)$ entdeckt werden.

Die Reaktion von Singulett-Sauerstoff in Lösung erfolgt mit vielen Akzeptoren auf spezifische Weise; z.B. ist bisher eine Reaktion von cyclischen 1.3-Dienen zu 1.4-Endoperoxiden ausschließlich mit Singulett-Sauerstoff bekannt (Lit. 13, 23) *. Diese Reaktion kann folglich zum Nachweis von Singulett-Sauerstoff verwendet werden.

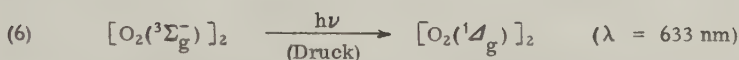
Eine jüngst eingeführte Methode, die als Test für eine Beteiligung von Singulett-Sauerstoff an Reaktionen verwendet werden kann, bedient sich des Deuteriumeffektes auf die Lebensdauer von $O_2(^1\Delta_g)$ in Lösung. Die Deuterierung von Lösungsmitteln verändert entsprechend den optischen Dichten bei 1270 nm und 1590 nm die Lebensdauer von $O_2(^1\Delta_g)$ in bekannter Weise (siehe auch Punkt 8, S. 48 und S. 74; Lit. 133).

* Wenn man von der sehr speziellen Barton-Methode absieht (Lit. 216) !

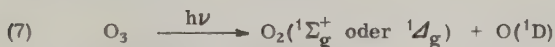
3. Darstellung von Singulett-Sauerstoff

3.1. Physikalische Methoden

Wegen der äußerst geringen Absorption von $O_2(^3\Sigma_g^-)$ im sichtbaren oder ultravioletten Spektral-Bereich ist eine direkte Anregung von Sauerstoff im genannten Bereich verschwindend klein. Trotzdem gelang eine solche jüngst mit einem Helium-Neon-Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$), da Sauerstoff in flüssigem Zustand oder unter hohem Druck eine Absorption zeigt, welche mit der Emissionsbande des Lasers nahezu zusammenfällt (Lit. 14).



Die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff kann durch Photolyse von Ozon (Lit. 15, 23) erfolgen.



Diese Methode ist allerdings im Labor wenig gebräuchlich, da Ozon selbst sehr reaktive Eigenschaften besitzt*.

Die elektrodenlose Gasentladung von molekularem Sauerstoff in einem Mikrowellen-Hohlraumresonator liefert $O_2(^1\Delta_g)$ bis zu einer Ausbeute von 10 % (Lit. 8, 16).

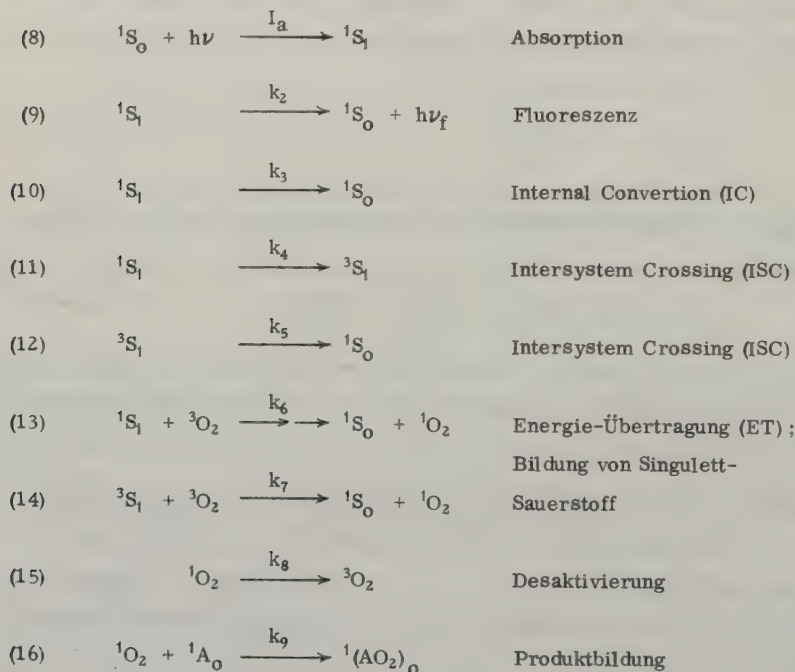
Kürzlich zeigten GOLLNICK und SCHADE (Lit. 17), daß außerdem die Mikrowellenentladung (MWE) von CO_2 als ergiebige Methode zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff geeignet ist.

PROBLEMSTELLUNG I (S. 18) :

Die Aufspürung und Erschließung weiterer Singulett-Sauerstoff-Quellen durch MWE sauerstoffhaltiger Gase war die einleitende Aufgabenstellung der vorliegenden Dissertation (Lit. 18).

* Eine lebenswichtige Filterwirkung des Sonnenlichtes übt diese Photolyse im Ozongürtel der Stratosphäre aus (siehe S. 18).

Die gebräuchlichste Methode der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff in Lösung ist die Photosensibilisierung mit Hilfe von Sensibilisatoren wie Bengalrosa (BR), Erythrosin, Eosin (Xanthenfarbstoffe), Methylenblau (MB), Thymin (Thiazinfarbstoffe), Chlorophyll und eine Reihe von Porphyrinen, um nur einige häufig verwendete zu nennen. Durch Strahlungsabsorption des Sensibilisators werden mehrere kurzlebige Zwischenstufen durchlaufen, die folgender Reaktionssequenz gehorchen (Lit. 1, 2, 19, 20).



Den Symbolen liegt nachstehende Bedeutung zugrunde:

- $^1S_0, ^1S_1, ^3S_1$ = Singulett-Grundzustand, angeregter Singulett- und Triplett-Zustand des Sensibilisators;
- $^3O_2, ^1O_2$ = Triplett-Grundzustand und angeregter Singulett-Sauerstoff [$O_2(^1\Sigma_g^+)$ und/oder $O_2(^1\Delta_g)$];
- $^1A_0, ^1(AO_2)_0$ = Organisches Substrat und Produkt jeweils im Singulett-Grundzustand.

Da die Lebensdauer von 1S_1 recht klein ist ($10^{-8} - 10^{-9}$ sec, Lit. 1), reagiert zumeist der langlebige 3S_1 ($10^{-4} - 10^0$ sec, Lit. 1) mit Sauerstoff $O_2(^3\Sigma_g^-)$. Zur Erzeugung von $O_2(^1\Sigma_g^+)$ muß der elektronisch-angeregte Sensibilisator eine Energie von wenigstens 37.7 kcal/mol zur Verfügung stellen; ist sie kleiner als 37.7 aber größer als 23 kcal/mol, so wird nur noch $O_2(^1\Delta_g)$ durch Reaktion mit dem Sensibilisator gebildet. $O_2(^1\Sigma_g^+)$ (Lebensdauer $< 10^{-11}$ sec) wandelt sich trotz Symmetrieverbot rasch in $O_2(^1\Delta_g)$ um (Lit. 4, 5, 20).

Die konkurrierenden Prozesse werden in einem vereinfachten Energieniveau-Diagramm veranschaulicht (Lit. 4).

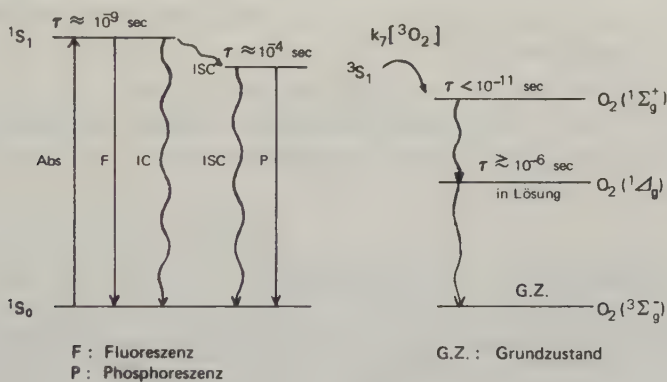
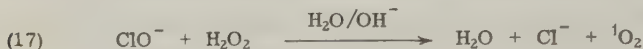


Abb. 2 Schematische Wiedergabe der elektronischen Übergänge bei der photosensibilisierten Singulett-Sauerstoff-Erzeugung

Die Energieübertragung vom Sensibilisator auf $O_2(^3\Sigma_g^-)$ erfolgt nach Tsubomura und Mulliken (Lit. 22) über ein Sensibilisator-Sauerstoff-Kontaktpaar (Lit. 1, 20, 23).

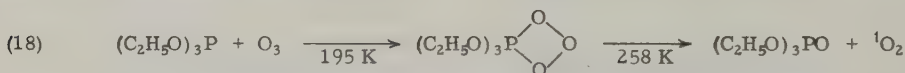
3.2. Thermochemische Methoden

Als thermochemische Singulett-Sauerstoffquelle eignet sich die Reaktion von Hypochlorit mit Wasserstoffperoxid in alkalisch-wässrigem Milieu.



Ein von FOOTE und WEXLER (Lit. 24) angestellter Vergleich zwischen dem nach Gl. (17) erzeugten Singulett-Sauerstoff und der reaktiven Spezies aus photosensibilisierter Oxygenierung zeigte, daß Reaktivitäten und Selektivitäten beider Teilchen völlig übereinstimmen, die zwei Teilchen folglich identisch sein müssen. Dies war ein wichtiger Befund zur mechanistischen Klärung der photosensibilisierten Oxygenierung organischer Verbindungen.

Triäthylphosphit reagiert mit Ozon bei 195 K unter Ozonidbildung. Beim Erwärmen auf 258 K zerfällt das Ozonid, und Singulett-Sauerstoff wird neben dem Produkt Triäthylphosphat freigesetzt (Lit. 25).



Weitere Trialkyl- oder Triphenylphosphitozonide können zur thermischen Singulett-Sauerstoff-Erzeugung eingesetzt werden und sind teilweise leichter zu handhaben (Lit. 25, 26).

Die reversible Reaktion von Anthracen und -Derivaten mit Singulett-Sauerstoff muß als weitere thermochemische Methode erwähnt werden (Lit. 27). Beim Erwärmen geben die 1,4-Endoperoxide Singulett-Sauerstoff ab.

Als anorganische Singulett-Sauerstoff-Quelle kann Kaliumperchromat dienen (Lit. 28); es zerfällt in wässriger Lösung nach folgender Gleichung:



4. Reaktionsbestimmende Eigenschaften von Singulett-Sauerstoff

Wie bereits berichtet (S. 3) ist in Lösung nur der $^1\Delta_g$ -Zustand von Singulett-angeregtem Sauerstoff langlebig genug um für Reaktionen mit Substraten zur Verfügung zu stehen.

Zwei hervorstechende Merkmale von $O_2(^1\Delta_g)$ bestimmen seine Reaktionen:

die Elektrophilie,

die ihm den Angriff an Doppelbindungen, negativen Ladungszentren und freien

Elektronenpaaren gestattet, sowie sein

isoelektronischer Charakter mit Äthylen,

welcher ähnliche Reaktionstypen wie zwischen Äthylen und geeigneten Akzeptoren erwarten läßt.

Wie bei Äthylen steht auch bei $O_2(^1\Delta_g)$ ein leeres π^* -Molekülorbital (π_g^-) für den Reaktionsablauf zur Verfügung. Seine energetisch relativ günstige Lage macht die elektrophilen Eigenschaften von Singulett-Sauerstoff verständlich.

5. Reaktionen von Singulett-Sauerstoff

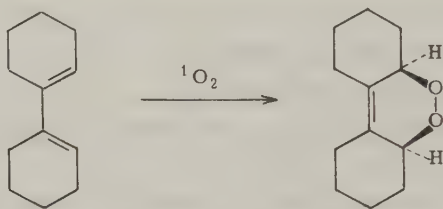
Als Reaktionspartner von $O_2(^1\Delta_g)$ sind zahlreiche Alkene, negativ geladene Teilchen und elektronenreiche, neutrale Moleküle bekannt. Die Reaktionsmechanismen ändern sich mit den verschiedenen Substraten. Bei der Addition an Olefine unterscheidet man drei Reaktionstypen:

- 1) 1,4-Cycloaddition mit konjugierten s-cis- und cyclischen Dienen (Bildung von 1,4-Endoperoxiden).
- 2) Addition an isolierte C=C-Doppelbindungen unter Ausbildung von Allylhydroperoxiden (En-Produkt).
- 3) 1,2-Addition an Olefine unter 1,2-Dioxetan-Bildung.

5.1. Die 1,4-Cycloaddition mit Olefinen

Die Ähnlichkeit und die Parallelen der 1,4-Cycloaddition von $O_2(^1\Delta_g)$ an konjugierte Diene mit der Diels-Alder Reaktion ist vielfach beschrieben und bestätigt worden (Lit. 1, 13, 15, 19, 23, 29, 30). Die Elektronenkonfiguration von $O_2(^1\Delta_g)$ spricht für

einen spinerlaubten Prozeß, und bei Verwendung des unbesetzten π^* -Molekülorbitals ist die Cyclisierung mit den konjugierten Dienen im Sinne von Woodward und Hoffmann Orbitalsymmetrie-erlaubt (Lit. 31). Die Cyclisierung verläuft demnach konzertiert, wofür auch sämtliche experimentellen Befunde sprechen (siehe auch 2.4., S. 72). Beispielsweise entsteht mit 1.1'-Bicyclohexenyl ausschließlich das Produkt aus cisoider Konformation (Lit. 13); gebildet wird das Peroxid mit cis-Konfiguration.



Die Aktivierungsenergien dieser Cycloadditionen liegen im wesentlichen zwischen 0 und 1 kcal/mol (Lit. 1), was bei symmetrieerlaubten Synchron-Prozessen zu erwarten ist.

Kürzlich haben DEWAR, GRIFFIN und KIRSCHNER eine theoretische Arbeit (MINDO/3-Studie) zum Mechanismus der Diels-Alder Reaktion veröffentlicht (Lit. 32). Den Ergebnissen zufolge wird ein recht unsymmetrischer Übergangszustand durchlaufen, in dem eine neue C-C- σ -Bindung nahezu vollständig ausgebildet ist, während sich die andere σ -Bindung noch kaum auszubilden begonnen hat. Der von WOODWARD und KATZ eingeführte Ausdruck 'Zwei-Etappen-Reaktion' (Lit. 33) scheint den Autoren für diesen Mechanismus recht geeignet. Er soll verdeutlichen, daß die Reaktion nicht in kinetisch verschiedenen Schritten abläuft, sondern die beiden neuen Bindungen in verschiedenen Etappen geschlossen werden: eine auf dem Weg zum Übergangszustand, die andere nach Überschreiten des Energiemaximums.

Eine Übertragung dieser Vorstellung auf den Mechanismus der Addition von $O_2(^1A_g)$ an konjugierte Diene liegt nahe. Bisher sind allerdings keine experimentellen Befunde bekannt, die auf einen derart unsymmetrischen Additionsmechanismus hindeuten.

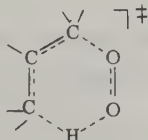
Für eine Addition von $O_2(^3\Sigma_g^-)$ an konjugierte s-cis-Diene kann schon aus Spinerhaltungsgründen kein konzertierter Prozeß erwartet werden. Dies wird an einem Molekül-Zustands-Diagramm für $O_2(^3\Sigma_g^-)$ und Cyclopentadien besonders deutlich: hier korrelieren die Ausgangsverbindungen nur endotherm mit einem angeregten Triplett-Zustand

des Produktes (Lit. 23). So ist auch bisher, wie erwähnt (siehe S. 4, 20, 74), keine 1.4-Endoperoxidbildung mit $O_2(^3\Sigma_g^-)$ bekannt.

5.2. Addition an Olefine zum En-Produkt

Die En-Reaktion, eine 'indirekt substituierende Addition' an isolierte C=C-Doppelbindungen, wurde mit Maleinsäureanhydrid erstmals von ALDER und Mitarbeitern beschrieben (Lit. 34). Im En-Mechanismus wird ein sechsgliedriger Übergangszustand durchlaufen, wobei die Verschiebung der Doppelbindung in die Allylstellung und die Addition von Maleinsäureanhydrid unter Übernahme von Wasserstoff eines α -ständigen C-Atoms gleichzeitig erfolgt.

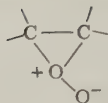
Ein En-Mechanismus ist für die Addition von $O_2(^1\Delta_g)$ (vergleichbar mit Äthylen) an isolierte C=C-Doppelbindungen sehr attraktiv; die experimentellen Befunde dieser ausgiebig untersuchten Reaktion (siehe S. 46) sind damit vereinbar. Die meisten Autoren (Lit. 1, 15, 29, 30) bevorzugen den konzertierten Prozeß über den folgenden sechsgliedrigen Übergangszustand:



Als En-Produkt entsteht Allylhydroperoxid.

Ein von FENICAL, KEARNS und RADLICK nach Untersuchungen mit Inden vorgeschlagener Mechanismus über eine Dioxetan-Zwischenstufe (Lit. 35) erwies sich als unhaltbar: Dioxetane zerfallen in Carbonylfragmente, jedoch nicht in Allylhydroperoxide (Lit. 36). Nach Isolierung von sogenannten Abfangprodukten durch Azidionen (reduziert: Azidoalkohole) schien den drei genannten Autoren der konzertierte En-Mechanismus als Weg zu den Allylhydroperoxiden vollständig ausgeschlossen (Lit. 138). Sie griffen den alten mechanistischen Vorschlag von SHARP (Lit. 38) und KOPECKY (Lit. 39) wieder auf und formulierten nunmehr als Zwischenstufe ein Peroxiran, welches durch Nucleophile, wie beispielsweise Azidionen, abgefangen werden kann.

Peroxiran-Zwischenstufe:



Der indirekte Beweis für diese Zwischenstufe aufgrund der Isolierung von Azidohydroperoxid- bzw. nach Reduktion Azidoalkohol-Verbindungen ließ berechtigte Zweifel aufkommen.

PROBLEMSTELLUNG II (S. 46 , 72) :

Sind Azidohydroperoxide bzw. Azidoalkohole, wie sie KEARNS und Mitarbeiter fanden, beweiskräftig für eine Peroxiran-Zwischenstufe im Mechanismus der Reaktion von $O_2(^1\Delta_g)$ mit isolierten C=C-Doppelbindungen?

Welche Rolle spielt das Nucleophil (speziell Azidion) im Mechanismus der Typ II photosensibilisierten Oxygenierung von Olefinen (mit isolierten und konjugierten C=C-Doppelbindungen) ? Diese Fragen umreißen das zentrale Problem der vorliegenden Untersuchungen (siehe dazu auch Lit. 37) .

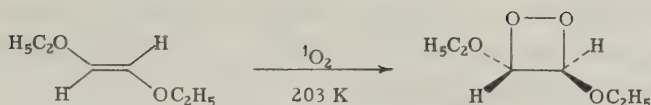
MINDO/3-Kalkulationen über die DEWAR und THIEL jüngst berichteten, behandeln die Reaktion von $O_2(^1\Delta_g)$ mit isolierten C=C-Doppelbindungen (Lit. 40) . Die Autoren gelangen zur Auffassung, daß diese Reaktionen allesamt nicht konzertiert verlaufen, sondern energetisch bevorzugt über Peroxiran oder ein Zwitterion als Zwischenstufe.

Versuche zum direkten Nachweis der Peroxiran-Zwischenstufe bei Reaktionen von TME* mit $O_2(^1\Delta_g)$ schlugen bisher fehl (Lit. 41) . Indirekte Hinweise auf einen Mechanismus über Peroxiran wurden kürzlich von stereochemischen Studien mit dem recht unreaktiven (R) -(—) -cis-2-Deutero-5-methyl-3-hexen abgeleitet (Lit. 42) .

5.3. Die 1,2-Addition an Olefine

1,2-Dioxetane werden gewöhnlich durch die Reaktion von $O_2(^1\Delta_g)$ mit elektronenreichen Olefinen wie offenkettigen und cyclischen Enoläthern sowie Enaminen gebildet (Lit. 43, 44) ; Enoläther reagieren stereospezifisch, beispielsweise

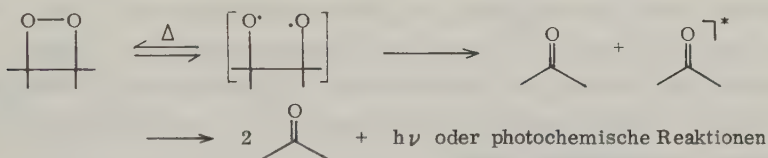
* TME: Tetramethyläthylen



Für die Cycloaddition wurde der konzertierte ($\pi^2s + \pi^2a$)-Prozeß (mit Dialkoxyäthylen) (Lit. 43) und ein schrittweiser zwitterionischer Mechanismus (mit Enaminen) (Lit. 44), der durch theoretische Betrachtungen untermauert wurde (Lit. 40, 49), vorgeschlagen.

Dioxetane sind thermisch recht unbeständig und zerfallen leicht in Carbonylfragmente, im obigen Beispiel in zwei Äthylformiat-Moleküle (bei 295 K) (Lit. 44).

Über Chemilumineszenz beim thermischen Zerfall des 1,2-Dioxetans von TME berichteten schon KOPECKY und MUMFORD (Lit. 36)



Wie TURRO und LECHTKEN durch Titration mit trans-Dicyanäthylen feststellten (Lit. 50) entsteht bei diesem Zerfall gut 50% Triplett-angeregtes Aceton, welches chemiluminesziert oder 'Photochemie ohne Licht' verursachen kann.

Neben einem Radikalmechanismus der Dioxetan-Spaltung, den RICHARDSON und Mitarbeiter vorschlugen (Lit. 51), wurde von McCAPRA ein konzertierter Prozeß diskutiert (Lit. 52). Weitere experimentelle Untermauerung des konzertierten Mechanismus erfolgte durch TURRO und LECHTKEN (Lit. 53) *.

Olefine, welche keinen allylständigen Wasserstoff für eine En-Reaktion mit $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ zur Verfügung stellen, können ebenfalls 1,2-Dioxetan als Produkt liefern; dies ist der Fall mit den tetraalkyl-substituierten Olefinen 2,2'-Biadamantyliden (Lit. 45) und 7,7'-Binorbornyliden (Lit. 46). Da sich bei diesen Molekülen nur Brückenkopf-C-Atome

* Siehe auch Fortschrittsbericht 'Chemisch erzeugte angeregte Zustände', Lit. 54 und dort zit. Lit.

in Nachbarstellung zur C=C-Doppelbindung befinden, ist eine allylische Doppelbindungsverschiebung nach Bredtscher Regel nicht möglich, eine En-Reaktion und Bildung von Allylhydroperoxid folglich ausgeschlossen.

Unerwarteterweise entstehen aus den zwei zuletzt genannten Olefinen mit $O_2(^1A_g)$ neben den Dioxetanen zusätzlich die Oxirane. Das wird als Hinweis auf eine Peroxiran-Zwischenstufe gewertet, die in der Lage sein soll, nicht umgesetztes Olefin zum Oxiran zu oxidieren. Umstritten ist eine gleichzeitig stattfindende Oxidation von Pinakolon (Lösungsmittel) zum tert.-Butylacetat durch die Peroxiran-Zwischenstufe nach Art einer Baeyer-Villiger-Oxidation (Lit. 43, 44, 45).

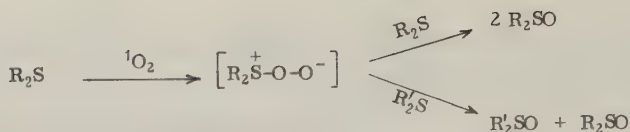
Auch das dialkyl-substituierte Olefin Norbornen reagiert langsam mit $O_2(^1A_g)$ unter Dioxetan- und Oxiran-Bildung (Dioxetan spaltet zum Dialdehyd auf) (Lit. 47). Soweit kann dies ebenfalls als Hinweis auf eine Peroxiran-Zwischenstufe aufgefaßt werden, jedoch bleibt eine Oxidation von Pinakolon als Lösungsmittel zum erwarteten tert.-Butylacetat aus. Das steht im Widerspruch zu den Ergebnissen mit 2.2'-Biadamantyliden (Lit. 45) und stellt eine Peroxiran-Zwischenstufe bei photosensibilisierter Oxygenierung von Norbornen in Frage.

Einen möglichen Mechanismus für die Bildung von Oxiranen bei der Reaktion von $O_2(^1A_g)$ mit Olefinen stellen DEWAR und Mitarbeiter vor (Lit. 48). Aufgrund ihrer MINDO/3-Kalkulationen bevorzugen sie in jedem Falle einen Mechanismus über Peroxiran als Zwischenstufe. Bei den genannten sperrigen Molekülen soll $O_2(^1A_g)$ als Sauerstoffüberträger vom Peroxiran auf das Olefin zwischengeschaltet sein; vorübergehend sollte dabei Ozon gebildet werden, welches die Oxiranbildung verursacht.

5.4. Die Reaktionen mit Aminen, Sulfiden und Alkoholaten

Geeignete Reaktionszentren für Singulett-Sauerstoff bieten Amine und Sulfide mit ihren freien Elektronenpaaren, sowie Alkoholate mit ihrem negativen Ladungszentrum.

Je nach Verfügbarkeit von α -ständigem Wasserstoff werden Amine zu Ketonen bzw. Aldehyden oder Säureamiden oxidiert (Lit. 55).



Die recht langsam verlaufende Oxidation von Diphenylsulfid in Gegenwart von Singulett-Sauerstoff wird kräftig beschleunigt, wenn das reaktive Diäthylsulfid zugesetzt wird. Naheliegende Erklärung dafür ist das Abfangen des Addukt-Zwitterions aus $\text{O}_2({}^1\mathcal{A}_g)$ und Diäthylsulfid durch Diphenylsulfid.

Über die photosensibilisierte Oxygenierung von Alkoholen wurde schon 1960 von KRAUCH berichtet (Lit. 58). Dabei sollen Carbonsäuren und Aldehyde bzw. Ketone sowie CO_2 und H_2O_2 als Produkte entstehen. Der vorgeschlagene Mechanismus ist wenig überzeugend.

Das von GOLLNICK formulierte allgemeine Reaktionsprinzip zwischen Singulett-Sauerstoff und elektronenreichen Zentren führt im Falle der Alkohole zu Addukt-Anion-Zwischenstufen RO_3^- (Lit. 55). Wie in dem für Amine formulierten Mechanismus (siehe S. 15) ist von RO_3^- aus ein intermolekularer und intramolekularer Folgeprozeß zu den Produkten zu erwarten. PROBLEMSTELLUNG III (S. 120) dieser Arbeit zeichnet sich damit ab:

Welche Produkte entstehen durch die Reaktion von $\text{O}_2({}^1\mathcal{A}_g)$ mit Vertretern primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole? Spielt beim intramolekularen Mechanismus neben der α -H-Abstraktion eine β -H-Abstraktion eine Rolle?

Gleichzeitig und unabhängig zu der mit diesem Problemkreis befaßten Arbeit wurde von WASSERMAN und Van VERTH die Oxidation von einigen Alkoholen mit Singulett-Sauerstoff untersucht (Lit. 59).

6. Photodynamischer Effekt *

Wie NILSSON, MERKEL und KEARNS zeigen konnten (Lit. 60), stellen die Aminosäuren Tryptophan, Histidin und Methionin Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren dar. Auch

* Photosensibilisierte Prozesse in Gegenwart von Sauerstoff können auf lebende Organismen zerstörend wirken. Diesen Vorgang nannte BLUM 'Photodynamischen Effekt' (Lit. 61).

Reaktionen der Nucleinsäure - Base Guanin mit $O_2(^1\Delta_g)$ sind bekannt (Lit. 4). Jede Zelle von lebenden Systemen trägt folglich in ihren Protein- und Nukleinsäure-Molekülen potentielle Reaktionspartner von $O_2(^1\Delta_g)$.

Als Sensibilisatoren für die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff eignen sich die in lebenden Organismen vorhandenen Porphyrin-Farbstoffe, und alle Befunde deuten darauf hin, daß $O_2(^1\Delta_g)$ eine wesentliche Rolle im Mechanismus des 'Photodynamischen Effektes' spielt.

β -Carotin (Triplett-Energie knapp unter 23 kcal/mol) besitzt ein außerordentlich gutes Löschvermögen gegenüber $O_2(^1\Delta_g)$. Es wird in pflanzlichen Organismen aufgebaut und dient zum Schutz gegen den 'Photodynamischen Effekt' *.

* Verminderte Bildung von β -Carotin trägt im Herbst zum Abfallen der Blätter pflanzlicher Organismen bei. — Bei einem Krankheitsbild erhöhter Photosensibilität wird zur Therapie β -Carotin eingesetzt (Lit. 62).

THEORETISCHER TEIL

1. Plasmachemische Erzeugung von Singulett-Sauerstoff *

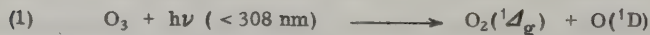
(PROBLEMSTELLUNG I)

1.1. Singulett-Sauerstoff, $O_2(^1\Delta_g)$, im Plasma von Sauerstoff

Im äußeren Plasmabereich der Sonne entsteht Singulett-Sauerstoff im $^1\Delta_g$ -Zustand. Diese Entdeckung machte HERZBERG (Lit. 63) 1934 nach der Infrarotaufnahme des Emissionsspektrums der Sonne. HERZBERG konnte die Banden bei 1268 nm (0-0-Übergang) und bei 1067 nm (1-0-Übergang) zweifelsfrei dem von MULLIKEN (Lit. 64) zuerst vorhergesagten $O_2(^1\Delta_g)$ zuordnen (Lit. 65).

In der höheren Atmosphäre der Erde, besonders im Bereich zwischen 15 und 100 Kilometer, laufen chemische und physikalische Prozesse ab, die zur Bildung von Singulett-Sauerstoff ($^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$) führen (Lit. 66). Im untersten Teil der Ionosphäre (Lit. 4), die zum angegebenen Höhenbereich zählt, liegt ein verdünntes Plasma von Ionen und Elektronen vor.

Während im Bereich der Stratosphäre (15-50 km Höhe) (Lit. 66) die photochemische Zersetzung von Ozon eine überwiegende Rolle für die Entstehung von Singulett-Sauerstoff spielt,



sind in der Ionosphäre (ab 80 km Höhe) plasmaähnliche Vorgänge für die Bildung verantwortlich.

Zum festen Bestandteil der Singulett-Sauerstoff-Chemie gehört inzwischen die plasmachemische Erzeugung von $O_2(^1\Delta_g)$ im Labor. Die Technik der üblichen Darstellungsmethoden von Sauerstoffplasmen und damit von $O_2(^1\Delta_g)$ reicht von elektrischer Entladung

* Plasma: teilweise ionisiertes Gas

(Woodsche Entladungsröhre), über elektrodenlose Radiofrequenzentladung, bis zur Mikrowellenentladung von Sauerstoff (Lit. 67).

Den ersten Hinweis auf plasmachemisch erzeugten Singulett-angeregten Sauerstoff erhielten FONER und HUDSON (Lit. 10) (Plasmaerzeugung: elektrische Entladung) durch die Differenz der Ionisierungspotentiale von 'normalem' Sauerstoff und dem plasmachemisch angeregten Sauerstoff. Der Unterschied betrug 0.93 eV; $O_2(^1\Delta_g)$ liegt ungefähr 0.98 eV über dem Grundzustand.

COREY und TAYLOR (Lit. 68) steuerten mit der Reaktion von plasmachemisch erzeugtem $O_2(^1\Delta_g)$ einen entscheidenden Befund zur Diskussion über den Mechanismus der photosensibilisierten Oxygenierung bei. Sie wiesen nach, daß dabei $O_2(^1\Delta_g)$ das reaktive Teilchen sein mußte.

1.2. Plasmen sauerstoffhaltiger Gase

Über plasmachemische Untersuchungen sauerstoffhaltiger Gase (Dämpfe) und deren Tauglichkeit als Singulett-Sauerstoff-Quelle liegen bislang nur wenige Ergebnisse vor.

Eine 'neue, ergiebige Quelle für Singulett-Sauerstoff, $O_2(^1\Delta_g)$ ', stellt nach GOLLNICK und SCHADE (Lit. 17) die Mikrowellenentladung von Kohlendioxid dar. Das Ergebnis dieser Arbeit gab Anlaß zur Ausdehnung der plasmachemischen Untersuchungen auf die in Tabelle 1 angeführten sauerstoffhaltigen Gase (PROBLEMSTELLUNG I, S. 5).

Tab. 2 Eingesetzte sauerstoffhaltige Gase zur Plasmaerzeugung*

N_2O	SO_2	H_2CO
NO	Dimethylsulfoxid	CO
NO_2	O_2	CO_2 (Lit. 17)

* Einige der untersuchten Gase spielen bei der photochemischen Luftverschmutzung eine entscheidende Rolle. NO_2 , NO und CO treten verstärkt in Autoabgasen auf ('Los Angeles-Smog') (Lit. 70), während durch Verbrennungsgase SO_2 in die Troposphäre (Lit. 66) gelangt ('London-Smog') (Lit. 70). Formaldehyd entsteht durch unvollständige Verbrennung (Lit. 71).

Die mechanistische Erklärung der experimentellen Befunde für die Versuche mit diesen Gasen basiert im allgemeinen auf den in der Literatur diskutierten Mechanismen der jeweiligen Photolyse.

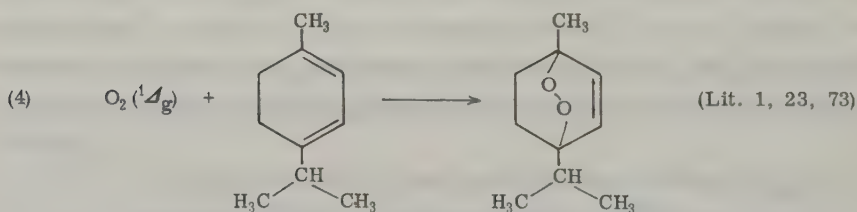
Im Gleichgewicht der Ionisierung treten bei der MWE^{**} ständig Elektronen und positiv geladene Ionen (A⁺) zusammen, wodurch sämtliche elektronischen Anregungszustände (A^{*}) der Gasmoleküle (A) entstehen können.



Dies begründet den mechanistischen Vergleich mit der Photolyse.

Zur Durchführung der Versuche wird die Apparatur nach SCHEFFER und OUCHI benutzt (Lit. 69); eine Beschreibung folgt im experimentellen Teil (3, S. 154).

Die Ascaridolbildung mit methanolischer α -Terpinenlösung dient als Sonde für die Bildung von O₂(¹ Δ_g) im Plasma (siehe S.4).



(Aufarbeitungsmethode und Nachweis von Ascaridol siehe experimenteller Teil 3. und 3.2., S. 155).

Ein Vergleich der Effektivität, mit der O₂(¹ Δ_g) aus dem Plasma eines Gases bezogen werden kann, wird durch Mengenvergleich des isolierten Ascaridol angestrebt.

^{**} MWE: Mikrowellenentladung

Nach Beendigung dieser Untersuchungen wurden die Ergebnisse teilweise durch die Arbeit von COOK und MILLER (Lit. 72) bestätigt und ergänzt. Die Autoren untersuchten mittels ESR-Spektroskopie unter anderem die $O_2(^1\Delta_g)$ -Bildung quantitativ im Plasma der Mikrowellenentladung von O_2 , CO_2 , NO_2 und SO_2 . Nur letzteres bildete unter ihren Versuchsbedingungen keinen ESR-spektroskopisch nachweisbaren Singulett-Sauerstoff, $O_2(^1\Delta_g)$.

Weitere vergleichende Bemerkungen zu ihren Ergebnissen folgen bei der Diskussion der Mikrowellenentladung des entsprechenden Gases.

1.2.1. Mikrowellenentladung von N_2O *

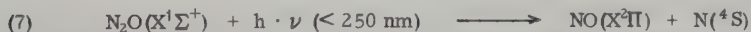
1.2.1.1. Versuchsergebnisse

Die Mikrowellenentladung von N_2O führte an der Entladungszone zu einer intensiven roten Emission, ähnlich wie sie etwas schwächer auch bei der Mikrowellenentladung von O_2 beobachtet wurde.

Eine methanolische Lösung von α -Terpinen, in die der plasmachemisch umgesetzte Gasstrom eingeleitet wurde, konnte $O_2(^1\Delta_g)$ in beträchtlichen Mengen abfangen; als Produkt isolierte man das erwartete Ascaridol. Die auf 223 K gekühlte methanolische Lösung war nach 16 Stunden Reaktionsdauer hellblau gefärbt und gab nach Erwärmen auf Raumtemperatur braune Dämpfe ab.

1.2.1.2. Die Photolyse von N_2O

Die Photolyse von N_2O kann zu folgenden Produkten als Funktion der Wellenlänge führen (Lit. 75):



* Hauptsächlich Denitrifikationsbakterien bilden das in der Erdatmosphäre vorkommende N_2O (Lit. 74).

Unterhalb 337 nm ist die Quantenausbeute für die Photolyse von N_2O 1.00, wobei für den Prozeß (7), bei dem Stickstoffatome gebildet werden, der Wert 0.01 oder weniger erreicht wird (Lit. 76).

Reaktion (6) ist energetisch möglich, jedoch scheint es Hinweise zu geben, nach denen ausschließlich $O(^1D)$ -Atome gebildet werden (Lit. 76).

In Abwesenheit anderer $O(^1D)$ verbrauchender Reaktanden folgen rasch die Reaktionen (Lit. 77)



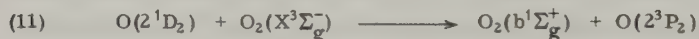
und



Die Oxidation von NO durch Sauerstoffatome oder -Moleküle kann sich anschließen (Lit. 78), z.B



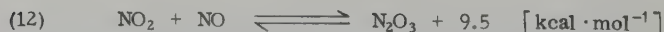
Sauerstoffmoleküle im Grundzustand können auch Singulett-Anregung durch die nach (5) reichlich gebildeten $O(^1D)$ -Atome erfahren (Lit. 79):



1.2.1.3. Vorschlag zum Reaktionsablauf

Für die Mikrowellenentladung von N_2O spielt vermutlich in Analogie zur Photochemie die Bildung von $O(^1D)$ und $N_2(X^1\Sigma)$ durch die Reaktion von N_2O^+ mit einem Elektron eine entscheidende Rolle. Zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff kommt es dann in der Hauptsache durch Reaktion (8), die durch den Prozeß (11) ergänzt werden kann. In dem Reaktionsgefäß, das der Entladungszone nachgeschaltet ist, wird $O_2(^1\Delta_g)$ abgefangen; man isoliert Ascaridol als Produkt.

Das nach (10) entstandene NO_2 kann mit NO in dem auf 223 K gekühlten Reaktionsgefäß zusammentreten (Lit. 80):



N_2O_3 bildet im Temperaturbereich des Reaktionsgefäßes eine blaue Flüssigkeit, welche oberhalb 263 K wieder in NO_2 und NO zerfällt (braune Dämpfe) (Lit. 80).

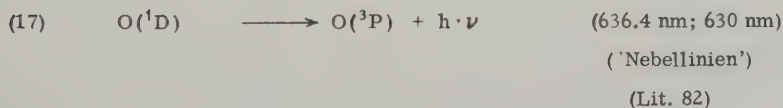
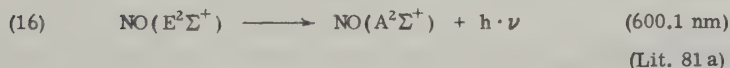
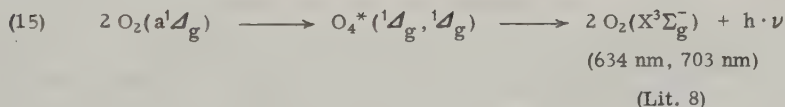
Die intensive rote Emission an der Entladungszone folgt aus der Überlagerung der in den sichtbaren Spektralbereich fallenden Lumineszenz-Prozesse. Hierzu gehören insbesondere:



Die Chemilumineszenz von (13) erstreckt sich über das gesamte sichtbare Spektrum und besitzt ein Intensitätsmaximum bei 640 nm (Lit. 78).

Die Emission nach (14) erscheint auch bei der Mikrowellenentladung von reinem Sauerstoff (Lit. 8) und trägt zur roten Leuchterscheinung an der Entladungszone bei.

Weitere Lumineszenzen angeführter Spezies fallen ebenso in den roten Spektralbereich (Lit. 8, 81 a, 82):



Vermutlich liefern (15) bis (17) bei der Mikrowellenentladung von N_2O nur einen bescheidenen Beitrag zu der intensiven roten Leuchterscheinung an der Entladungszone.

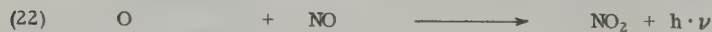
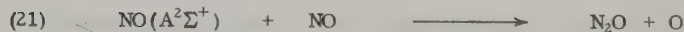
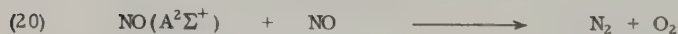
1.2.2. Mikrowellenentladung von NO

1.2.2.1. Versuchsergebnisse

Bei der Mikrowellenentladung von NO beobachtete man an der Entladungszone eine intensive rote Leuchterscheinung. Mit einer methanolischen α -Terpinenlösung konnte man aus dem Gasstrom Singulett-Sauerstoff abfangen; der gaschromatographische Nachweis von Ascaridol gelang im Destillationsrückstand der Reaktionslösung. Die auf 223 K gekühlte Lösung besaß nach 16 Stunden Versuchsdauer eine hellblaue Farbe, welche beim Erwärmen auf Raumtemperatur nach gelb umschlug.

1.2.2.2. Die Photochemie und die elektrodenlose Entladung von NO*

Das elektronische Absorptionsspektrum von NO beginnt bei 230 nm (Lit. 84). Über dem Grundzustand $\text{NO}(X^2\Pi)$ folgen mit zunehmender Energie die Anregungszustände $(a^4\Pi)$, $(A^2\Sigma^+)$, $(B^2\Pi)$, $(C^2\Pi)$ usw. (Lit. 84). Nach der photochemischen Aktivierung führen die Sekundärprozesse hauptsächlich zur Bildung von N_2 , O_2 , N_2O und NO_2 . Am Beispiel von $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$ soll der diskutierte Mechanismus aufgeführt werden (Lit. 85):



* Übersichtsartikel zur Photochemie von NO siehe Lit. 84; elektrodenlose Entladung von NO siehe Lit. 83.

Andere elektronische Anregungszustände von NO können einen von (18) bis (23) abweichenden Mechanismus bedingen; so kann z.B. der Anregungszustand $C(^2\Pi)$ zur Dissoziation von NO führen*.



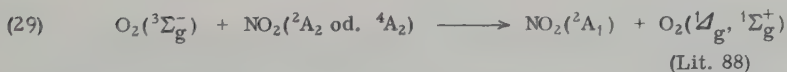
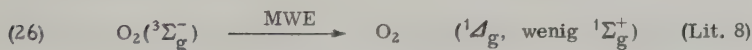
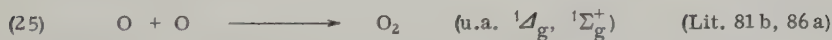
Weitere Möglichkeiten der photochemischen Dissoziation von NO ergeben unter anderem $\text{O}(^1\text{D})$ - und $\text{O}(^1\text{S})$ -Atome**.

1.2.2.3. Vorschlag zum Reaktionsablauf

Bei der MWE von NO reagieren Elektronen mit NO^+ zu NO-Molekülen in elektronischen Anregungszuständen beispielsweise zu $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$; dieses reagiert nach den Reaktionsgleichungen (18) bis (24) weiter. Dissoziationsvorgänge und weitere elektronische Anregungszustände komplizieren den Reaktionsablauf im Plasma. Die Interpretation der experimentellen Befunde gelingt jedoch mit den Gln. (18) bis (24) zuzüglich der Reaktionen von O-Atomen.

Der Nachweis von Singulett-Sauerstoff im Plasma von NO wird durch das Abfangen mit α -Terpinen in der Reaktionslösung geliefert. Schon nach Reaktion (20) bzw. analogen Reaktionen elektronisch anders angeregter NO-Moleküle wird unter anderem Singulett-Sauerstoff erwartet (Lit. 81 b, 86 a).

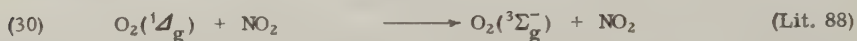
Weitere Möglichkeiten der Singulett-Sauerstoff-Erzeugung sind denkbar (Lit. 8, 81 b, 86 a, 79, 87, 88).



* Lit. 84, S. 188

** Lit. 84, S. 163

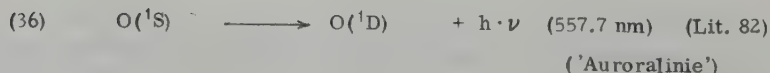
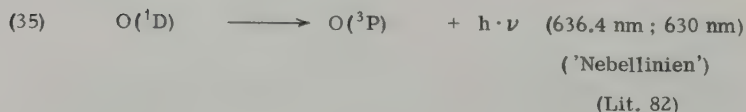
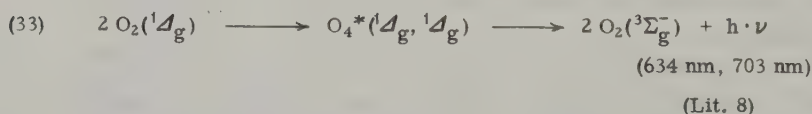
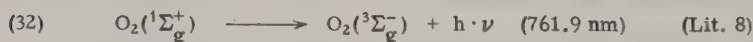
Da NO und NO₂ beachtliche Löscher von Singulett-Sauerstoff sind (Lit. 88, 89) muß die Erzeugung von O₂(¹Δ_g) beträchtlich sein, denn auf dem Weg zum Reaktionsgefäß, in dem O₂(¹Δ_g) abgefangen wird, können Löschvorgänge nach Gl. (30) und (31) laufend stattfinden (vgl. auch Fußnote S. 30):



NO und NO₂ gelangen bis zum Reaktionsgefäß, was die hellblaue Farbe der Reaktionslösung nach 16 Stunden Versuchsdauer beweist. Im Temperaturbereich des Reaktionsgefäßes tritt NO mit NO₂ nach Gl. (12) zum blaugefärbten N₂O₃ zusammen (Lit. 80). Beim Erwärmen der Lösung auf 298 K verschwindet die hellblaue Farbe; das Reaktionsgleichgewicht (12) verschiebt sich nach links.

Die Reaktion von O-Atomen mit NO nach Gl. (22) führt zu einer Chemilumineszenz, die sich über den gesamten sichtbaren Spektralbereich erstreckt. Ein Intensitätsmaximum der Emission wird bei 640 nm erreicht (Lit. 78).

Zur Leuchterscheinung an der Entladungszone können darüber hinaus folgende elektronisch-angeregten Spezies beitragen (Lit. 8, 81 a, 82):



Aussagen über das Gewicht der Beiträge können ohne spektroskopische Untersuchungen nicht gemacht werden; die Vermutung liegt jedoch nahe, daß die Emission nach Gl. (33) aufgrund der bimolekularen Reaktion gering ist und nach Gl. (36) entsprechend den Angaben in Lit. 82 unbedeutend.

1.2.3. Mikrowellenentladung von NO₂*

1.2.3.1. Versuchsergebnisse

An der Entladungszone beobachtete man bei der Mikrowellenentladung von NO₂ eine intensive rote Emission, die von einem gelbgrünen Nachleuchten des strömenden Gases gefolgt wurde. Nach 20 Stunden konnten in einer auf 223 K gekühlten Reaktionslösung von α -Terpinen in Methanol wechselnde Mengen Ascaridol gaschromatographisch nachgewiesen werden. Der Anteil von Ascaridol im isolierten Rohprodukt nahm mit der Zeit ab.

1.2.3.2. Die Photolyse von NO₂

Der photochemische Prozeß (37) beginnt bei einer Wellenlänge < 430 nm (Lit. 90). Bei Wellenlängen < 398 nm bis 244 nm erreicht die Quantenausbeute für die Reaktion (37) nahezu den Wert 1.00 (Lit. 90, 75).



Im Bereich von 244 nm bis 190 nm ersetzt Reaktion (38) den Prozeß (37) vollständig (Lit. 75).

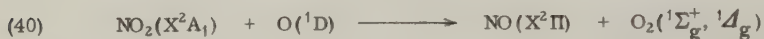


* NO₂ spielt als Luftverunreinigung im 'Los Angeles-Smog' eine wesentliche Rolle, siehe Lit. 70.

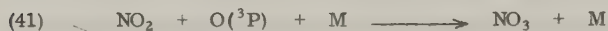
** λ_{A} : Wellenlänge der elektronischen Anregung.

Für die Photolyse nach Gl. (38) wird nunmehr die primäre Quantenausbeute 1.00 (Lit. 75).

Den Photodissoziationen nach (37) und (38) können rasch die Reaktionen (39) und (40) folgen (Lit. 90, 91).



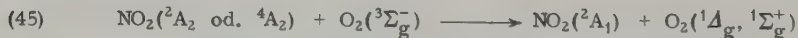
In Prozeß (40) kann die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff erwartet werden (Lit. 81 b, 86 a). In Konkurrenz zu Reaktion (39) wird NO_2 zu NO_3 oxidiert (Lit. 92).



Hieran kann sich eine Reihe von Reaktionen anschließen, von denen die wichtigsten angegeben seien (Lit. 188, 92).



Lichtquanten, mit geringerer Energie als zur Photodissoziation erforderlich, vermögen NO_2 in elektronische Anregungszustände zu versetzen, die ihrerseits in der Lage sind O_2 -Moleküle spinerlaubt vom Triplett-Grundzustand in Singulett-angeregte Zustände zu überführen (Lit. 88 a, b).



NO_2 übernimmt dabei eine Sensibilisatorrolle für die Singulett-Sauerstoff-Erzeugung in der Gasphase. Dies mag für die Smogbildung in einer belasteten Troposphäre von besonderer Bedeutung sein.

1.2.3.3. Vorschlag zum Reaktionsablauf

Die angeführten mechanistischen Aspekte der Photolyse von NO_2 bilden die Grundlage zur Erklärung der experimentellen Befunde bei der Mikrowellenentladung. Wie schon bei CO_2 (Lit. 17) und N_2O bildet die Erzeugung von $\text{O}(^1\text{D})$ -Atomen auch hier wahrscheinlich den Schlüssel für die nachfolgende Singulett-Sauerstoff-Bildung. $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ wird vermutlich zu einem großen Teil über Prozeß (40) gebildet. Darüber hinaus kann jedoch elektrophilisch-angeregtes NO_2 nach Gl. (45) Singulett-Anregung des hauptsächlich über Reaktion (39) erzeugten $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ verursachen.

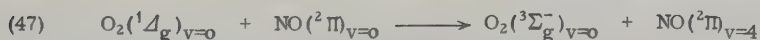
Andere denkbare Singulett-Sauerstoff-Quellen, wie Mikrowellenentladung von $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ (Lit. 8) oder Reaktion von O-Atomen miteinander (Lit. 81 b, 86 a), dürften eine untergeordnete Rolle spielen. Die Gründe dafür:

- 1) Mikrowellenentladung von Sauerstoff ergibt bestenfalls 10 % $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ bezogen auf das gesamte $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ in einem Fließsystem.
- 2) Die raschen Reaktionen (39), (40) und (41) laufen aus Konzentrationsgründen einer Reaktion von O-Atomen untereinander den Rang ab.

NO_2 wirkt auch als Singulett-Sauerstoff-Löcher (Lit. 88 a, b):



Außerdem kann auch das nach den Prozessen (37), (38), (39) und (40) entstandene NO als $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ -Löcher auftreten. Die Energieübertragung veranlaßt im Löschprozeß Schwingungsanregung von NO (Lit. 89).



Trotz Löschreaktion (46) und (47) findet man nach 20 Stunden Reaktionsdauer in der methanolischen α -Terpinenlösung gaschromatographisch das $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ -Abfangprodukt (Ascaridol).

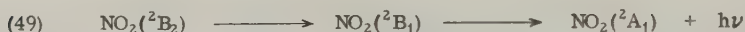
Die intensive rote Lumineszenz an der Entladungszone resultiert aus der Überlagerung verschiedener Emissionen im sichtbaren Spektralbereich. Das gelbgrüne Nachleuchten des strömenden Gases, welches auch im Nachglühen einer Entladung von Luft

in rasch fließenden Systemen beobachtet wird, deutet auf Reaktion (48) hin (Lit. 78).

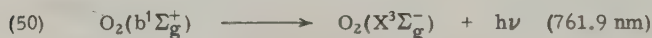


Die Emission erstreckt sich über das gesamte sichtbare Spektrum und besitzt ein Intensitätsmaximum bei etwa 640 nm (Lit. 78). Es wird vermutet, daß die Chemilumineszenz nach Gl. (48) zur Leuchterscheinung an der Entladungszone beiträgt.

Elektronisch-angeregtes NO_2 kann durch Abgabe von Fluoreszenzstrahlung deaktiviert werden (Lit. 93).



Zwei breite Banden im Bereich von 560 bis 605 nm und von 625 bis 655 nm treten dabei am kräftigsten in Erscheinung. Der Übergang von $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$ in den Grundzustand führt zu einer Emission bei 762 nm (Lit. 88b, 8).



Es scheint, daß die Lumineszenzen gemäß Gln. (48), (49) und (50) hauptsächlich die Leuchterscheinung an der Entladungszone verursachen.

Im Gegensatz zur Mikrowellenentladung von N_2O und NO findet man nach Beendigung des Versuches durch Sichtprobe kein N_2O_3 im Reaktionsgefäß; die hellblaue Farbe der Lösung bleibt aus. Dies wird verständlich durch Reaktion (42), in der NO durch NO_3 oxidiert wird. Ein Zusammentreten von NO mit NO_2 zum N_2O_3 (Lit. 80) findet deshalb beim Abkühlen am Reaktionsgefäß in erkennbarem Umfang nicht statt.

Quantitative Untersuchungen, die nach Fertigstellung dieser Arbeit von anderen Autoren durchgeführt worden sind, sollen bei der Mikrowellenentladung von NO_2 zu relativ hohen Ausbeuten (3.5%) an $\text{O}_2(^1\mathcal{A}_g)$ führen (Lit. 72)*.

*Die Geschwindigkeitskonstante der Löschung von $\text{O}_2(^1\mathcal{A}_g)$ durch NO_2 ist etwa dreimal so groß, wie diejenige der Löschreaktion mit $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ (ungefähr $3 \cdot 10^3$ gegenüber $1 \cdot 10^3$ [1/mol · sec]; Lit. 88b, 187).

1.2.4. Mikrowellenentladung von SO₂

1.2.4.1. Versuchsergebnisse

Bei der Mikrowellenentladung von SO₂ beobachtete man eine intensive blauviolette Emission knapp hinter der Entladungszone, wie sie auch bei der elektrischen Entladung von SO₂ gefunden wurde (Lit. 94).

Nach einer Versuchsdauer von 16 Stunden fand man einen gelben Niederschlag an der Entladungszone, der einen Schwefelgehalt von 82.4 % besaß.

Ascaridol wurde in der methanolischen α -Terpinenlösung bei diesen Versuchen nicht gefunden. Ein Wasserextrakt der eingedampften Produktlösung reagierte stark sauer und ergab mit salzsaurer Bariumchloridlösung einen unlöslichen BaSO₄-Niederschlag, dem offenbar SO₃-Bildung vorausgegangen war.

1.2.4.2. Die Photochemie und Hochfrequenzentladung von SO₂

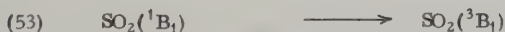
Die photochemische Anregung von SO₂ beginnt bei einer Wellenlänge ≤ 330 nm (Lit. 95).



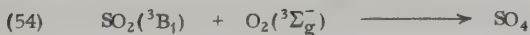
Der Singulett-Anregung kann ein Übergang in den Triplett-Zustand folgen (Lit. 95).



oder



In Gegenwart von Sauerstoff kann sich die Bildung eines Zwischenstufenkomplexes anschließen (Lit. 96a).



SO₄ oxidiert weiteres SO₂ zu SO₃ (Lit. 96a).

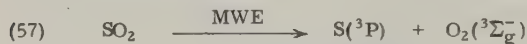


Dieser Mechanismus wird auch in Zusammenhang mit der photochemischen Luftverschmutzung und der Bildung von Schwefelsäure-Aerosolen in SO_2 -haltiger Luft diskutiert (Lit. 96).

Die Hochfrequenzentladung (HFE) von SO_2 führt zur Spaltung in SO und O -Atome (Lit. 94, 97, 86 b).



Der energetische Aufwand für die Dissoziation in S und O_2 liegt nur 0.4 eV höher als Prozeß (56) erfordert. Deshalb scheint die Annahme einer Aufspaltung nach Gl. (57) unter Plasmabedingungen sinnvoll (Lit. 86 b).



Die Entstehung eines Schwefelniederschlages an der Entladungszone wird nach den Gln. (56) und (57) verständlich, da sich folgende Reaktionen anschließen können*.

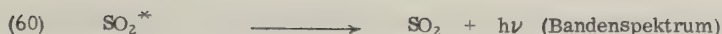


1.2.4.3. Vorschlag zum Reaktionsablauf

Die plasmachemischen Vorgänge bei der Mikrowellenentladung von SO_2 führen zu elektronischen Anregungszuständen wie z.B. $\text{SO}_2(^3\text{B}_1)$; diese bilden über Prozeß (54) und (55) letztlich das im Reaktionsgefäß nachgewiesene SO_3 . Dissoziationsvorgänge entsprechend der formalen Gl. (57) sind verantwortlich für die Bildung des Schwefelniederschlages (etwa nach Gl. (59)) an der Entladungszone.

Die intensive blauviolette Emission an der Entladungszone weist auf elektronisch-angeregte SO_2 -Moleküle hin (Lit. 96).

*Zur Chemie von SO siehe Lit. 98 a, b.



Die Lumineszenz erstreckt sich von 383 nm bis 470 nm (Lit. 94). Einen Beitrag zur Leuchterscheinung kann auch die Chemilumineszenz nach Gl. (61) leisten (Lit. 97).



Der Bereich dieses Kontinuum reicht von 240 nm bis 450 nm.

Das Ausbleiben von Singulett-Sauerstoff aus dem Plasma von SO_2 wird auch durch die unabhängig von dieser Arbeit angestellten Untersuchungen anderer Autoren bestätigt (Lit. 72).

Sollte in einem der zahlreichen Prozesse des SO_2 -Plasmas unter anderem $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ gebildet worden sein, so verhindern Löschprozesse mit SO (Lit. 98b) und SO_2 (Lit. 99) eine Entdeckung dieser Spezies.

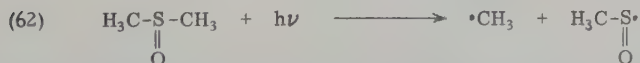
1.2.5. Mikrowellenentladung von Dimethylsulfoxid (DMSO)

1.2.5.1. Versuchsergebnisse

Unter den gewählten Bedingungen der Mikrowellenentladung von DMSO fand man an der Entladungszone nach kurzer Zeit Kohlenstoff, der die zuvor fahlblaue Leuchterscheinung zum Erlöschen brachte. Nach zwei Stunden konnte man im Hohlraumresonator nur noch ein Glühen der Kohlenstoffschicht beobachten. In der methanolischen α -Terpinenlösung wurde kein Ascaridol entdeckt, d.h. $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ war nicht nachzuweisen.

1.2.5.2. Zur Photochemie und Hochfrequenzentladung von DMSO

Photochemisch kann DMSO mit der 254 nm Hg-Resonanzlinie in Methyl- und Sulfinyl-Radikale zerlegt werden (Lit. 100).



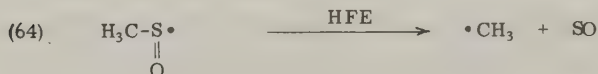
Die Radikale können in alkoholischer Lösung Protonen abstrahieren und in Methan

sowie Sulfensäure übergehen. In wäßriger Lösung scheint ein Zerfall in Ionen wahrscheinlich (Lit. 100).

Hochfrequenzentladungen (HFE) von DMSO erzeugen vermutlich ebenfalls Sulfinylradikale (Lit. 101).



Da das Sulfinylradikal nicht abgefangen werden kann (z.B. mit Morphin) wird angenommen, daß es weiter zerfällt durch die HFE (Lit. 101).



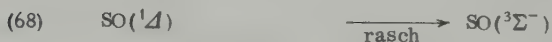
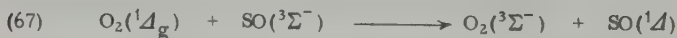
Das entstehende SO soll sich zu Sulfat und Thiosulfat stabilisieren (Lit. 101).

Der endotherme Zerfall eines durch Dimerisierung entstandenen $(\text{SO})_2$ in S_2 und O_2 ist im Plasma jedoch denkbar (Lit. 98a).



1.2.5.3. Vorschlag zum Reaktionsablauf

Sollte sich bei einem Zerfall entsprechend Gl. (66) Singulett-Sauerstoff gebildet haben, so kann die bekannte Löschung durch weiteres SO den Nachweis von $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ mit α -Terpinen verhindern (Lit. 98b).



Die entsprechend den Gln. (63) und (64) gebildeten Methylradikale werden offenbar in der Mikrowellenentladungszone über CH-Moleküle in Kohlenstoff und Wasserstoff zer-

legt. Die fahlblaue Emission des Plasmas weist auf elektronisch-angeregte CH-Moleküle hin, die auch im Sonnenspektrum und anderen Sternenspektren beobachtet werden (Lit. 102). In den blauen Spektralbereich der emittierenden Übergänge von CH-Molekülen fällt dabei (Lit. 81 c)



Die weitere Zerlegung von CH-Molekülen führt zu einer dichten, elektrisch leitenden Kohlenstoffschicht im Entladungsrohr. Nach Bildung einer gewissen Menge wird die Schicht durch in ihr fließende Hochfrequenzströme glühend rot.

1.2.6. Mikrowellenentladung von H_2CO *

1.2.6.1. Versuchsergebnisse

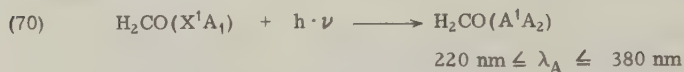
Singulett-Sauerstoff konnte bei der Mikrowellenentladung von Formaldehyd (aus Paraformaldehyd, der über P_2O_5 getrocknet wurde) mit einer methanolischen α -Terpinenlösung nicht abgefangen werden. Nach einer Reaktionsdauer von 16 Stunden fand man in einem auf 223 K gekühlten Reaktionsgefäß mit α -Terpinen eine zweite flüssige Phase als Produkt. Nach Infrarot-spektroskopischem Vergleich und mit Hilfe des 'Karl-Fischer-Reagenzes' ($\text{SO}_2/\text{J}_2/\text{Pyridin}/\text{MeOH}$) wurde Wasser als Reaktionsprodukt festgestellt (untere Phase; die obere Phase bestand aus unverändertem α -Terpinen).

An der Entladungszone hatte sich nach Versuchsabbruch ein schwarzer Niederschlag gebildet, der zu 98.8 % aus Kohlenstoff und zu 1.0 % aus Wasserstoff bestand. Während der Mikrowellenentladung beobachtete man an der Entladungszone eine fahlblaue Leuchterscheinung.

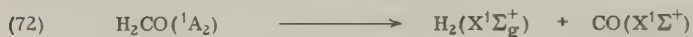
* H_2CO ist eine bedeutende Spurenverbindung in der Erdatmosphäre, die durch unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in die Atmosphäre gelangt und dort außerdem durch eine Anzahl von Reaktionen gebildet werden kann; siehe Lit. 103.

1.2.6.2. Die Photolyse von H₂CO

Formaldehyd besitzt eine Absorptionsbande von 380 nm bis 220 nm, die einem Singulett-Singulett-Übergang zugeschrieben wird (Lit. 104).



Der angeregte Singulett-Zustand wird durch einen ($n \pi^*$)-Übergang erreicht, und er leitet die Dissoziation von Formaldehyd ein (Lit. 104, 105). Übereinstimmend werden zwei dissoziative Primärprozesse diskutiert (Lit. 104, 105, 106, 86 c).

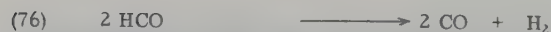
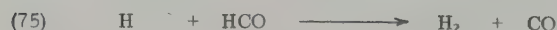
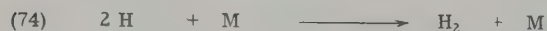


Jedoch streut das Verhältnis der Quantenausbeuten von Reaktion (71) ϕ_{I} und Reaktion (72) ϕ_{II} in Abhängigkeit von der Wellenlänge beachtlich (Lit. 104). Qualitativ erkennt man, daß $\phi_{\text{I}} : \phi_{\text{II}}$ mit wachsender Wellenlänge abnimmt. Im Bereich zwischen 355 nm und 280 nm soll $\phi_{\text{I}} + \phi_{\text{II}} \approx 1.0$ sein (Lit. 106).

Photolysiert man Formaldehyd bei kürzeren Wellenlängen (147 nm und 123.6 nm) (Lit. 107), so wird ein weiterer Prozeß energetisch möglich (Lit. 86 c, 107), der jedoch am Reaktionsablauf zur Produktbildung nichts grundlegend ändert:



Die einzigen beobachteten Photolyseprodukte bei den zitierten Versuchen sind Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Lit. 106, 107). Den Prozessen (70) bis (73) folgen weitere Reaktionen, die zur Produktverteilung führen (Lit. 106).



1.2.6.3. Vorschlag zum Reaktionsablauf

Das bei der Mikrowellenentladung von H_2CO im Reaktionsgefäß erhaltene Wasser kann durch die für die Photolyse angegebene Prozeßfolge (70) bis (76) noch nicht direkt abgeleitet werden. Unter den thermischen Bedingungen der Entladungszone kann man jedoch ein für die Herstellung von Wassergas zugrunde liegendes chemisches Gleichgewicht (77) annehmen, mit dem sowohl die Entstehung von Kohlenstoff als auch die Bildung von Wasser verständlich wird (Lit. 108).



In der Literatur wird über die Mikrowellenentladung eines Gemisches von CO und H_2 berichtet (Lit. 109). Neben Kohlenstoff an der Entladungszone wird Wasser in einer Kühlfalle erhalten. Die Kühlfalle weist außerdem Spuren von CO_2 und H_2CO auf, im entweichenden Gas werden Spuren von Methan und Äthan entdeckt. Die einfachste mechanistische Annahme scheint dabei zu sein, daß ein durch Mikrowellenentladung aktivierter Wasserstoff die C-O-Bindung brechen kann. Hierbei werden unter anderem CH- und CH_2 -Radikale gebildet, welche zu Polymeren abreagieren können (Niederschlag an der Entladungszone; Lit. 109).



Die nach Gl. (78) gebildeten Spezies reagieren außerdem zu den erwähnten Produkten weiter.

Wahrscheinlich spielen bei der Mikrowellenentladung von H_2CO neben dem Gleichgewicht (77) die nach Gl. (78) angedeuteten Vorgänge ebenfalls eine Rolle. Das Auftreten von elektronisch-angeregten CH-Molekülen ist jedenfalls durch Lumineszenzmessungen nachgewiesen (Lit. 110).



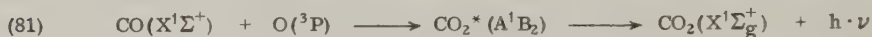
Der A-X Übergang nach Gl. (79) trägt hier zu der fahlblauen Leuchterscheinung an der Entladungszone bei (Lit. 110).

Mehrere Emissionen von elektronisch-angeregtem Formaldehyd fallen in den blauen oder violetten Bereich des sichtbaren Spektrums. Das Emissionsspektrum einer elek-

trodenlosen Entladung von H_2CO ist in der Literatur angeführt (Lit. 111). Die Lumineszenz, unter anderem bei 434.7 nm, 424 nm, 413.6 nm und 404.4 nm, leistet einen wesentlichen Beitrag zur fahlblauen Leuchterscheinung. Diese beobachteten Emissionsbanden werden allesamt auf der Basis des ${}^1\text{A}_2 \rightarrow {}^1\text{A}_1$ Überganges erklärt (Lit. 112).



Anlaß für eine CO-Flammenbande (Lit. 17) im blauen Spektralbereich geben Sauerstoffatome und Kohlenmonoxid nach Gl. (81).



Die Bildung von CO nach den Gln. (72), (73), (75) und (76) erfolgt beständig, nach (78) wird außerdem die Bildung von $\text{O}({}^3\text{P})$ -Atomen angedeutet, so daß die Voraussetzungen für einen Beitrag der CO-Flammenbande zur Emission an der Entladungszone erfüllt sind.

Bei der Mikrowellenentladung von H_2CO kann Singulett-Sauerstoff nicht mit α -Terpinen abgefangen werden. Dies ist keinesfalls verwunderlich, da ein kräftig reduzierendes Plasma (Wasserstoffmoleküle und -atome, Kohlenmonoxid) leicht Reaktionen mit möglicherweise gebildetem Sauerstoff eingehen kann; z.B. nach der formalen Gleichung



Ein der Reaktion (82) entsprechender Prozeß kann also auch zur Entstehung von Wasser beitragen, welches nach einer Versuchsdauer von 16 Stunden als Produkt im Reaktionsgefäß gefunden wird (siehe 1.2.6.1).

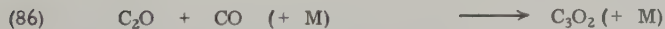
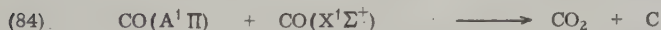
1.2.7. Mikrowellenentladung von CO*

1.2.7.1. Versuchsergebnisse

Bei der Mikrowellenentladung von CO beobachtete man eine kräftige hellblaue Leuchterscheinung an der Entladungszone. Nach einer Reaktionsdauer von 19 Stunden isolierte man dort einen schwarzen, sehr lockeren und flaumigen Niederschlag. Eine C, H-Analyse ergab 92,5 % Kohlenstoff und 0,8 % Wasserstoff. Der schwarze Niederschlag gelangte im Zuge der Reaktion bis zur methanolischen α -Terpinenlösung im Reaktionsgefäß. In einem von vier Versuchen konnte Ascaridol gaschromatographisch aus dem Kondensat einer auf 77 K gekühlten, dem Reaktionsgefäß nachgeschalteten Falle nachgewiesen werden. Wie Blindversuche zeigten wurde Ascaridol gut durch Aktivkohle adsorbiert und aus der methanolischen α -Terpinenlösung entfernt. Darin kann der Grund gesehen werden, weshalb in der Reaktionslösung bei drei von vier Versuchen kein Ascaridol nachweisbar war.

1.2.7.2. Zur Photochemie und Plasmachemie von CO

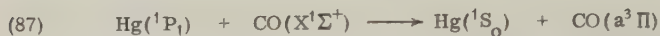
Bei Bestrahlung von CO mit Krypton- und Xenon-Resonanzlinien ($\leq 1295 \text{ \AA}$) entstehen die Reaktionsprodukte CO_2 und C_3O_2 (Lit. 113). Folgender Mechanismus wird für die Zersetzung von CO angegeben (Lit. 113):



Auch die Quecksilber-sensibilisierte Zersetzung von CO führt zu den massenspektrometrisch nachgewiesenen Produkten CO_2 und C_3O_2 (Lit. 114). Durch Einstrahlung der

* Zur Rolle von CO im Mechanismus der photochemischen Luftverschmutzung siehe Lit. 70.

Hg-Resonanzlinie bei $1849\text{ \AA}$ ($\text{Hg } 6^1\text{P}_1$) wird CO im Triplettzustand erzeugt (Lit. 114).



Der Triplettzustand von CO kann analog den Gln. (84), (85) und (86) zu den Produkten abreagieren.

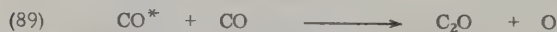
Eine primäre Dissoziation des CO-Moleküls durch Einstrahlung der verwendeten Wellenlängen ist ausgeschlossen, da die Quantenenergie der Strahlung unter der Dissoziationsenergie von CO (11.1 eV) liegt (Lit. 113).

Die Mikrowellenentladung (2450 MHz) von CO (Lit. 109, 115), sowie eine mit 0.5 MHz betriebene Entladung von CO (Lit. 116), wird in der Literatur beschrieben. Während nach Lit. 115 nur CO_2 und polymeres (CO) $_{0.78}$ als Produkt auftritt, wird nach Lit. 109 außerdem Sauerstoff im entweichenden Gas gefunden. Ähnlich widersprüchliche Ergebnisse werden auch bei den eigenen Untersuchungen erhalten. Sauerstoff kann nur in einem von vier Versuchen als $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ mit α -Terpinen nachgewiesen werden.

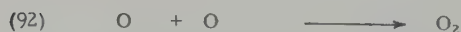
Massenspektrometrische Untersuchungen mit einer 0.5 MHz-Entladung von CO ergeben eine Reihe positiver Ionen, wobei C_2O^+ bevorzugt nach Gl. (88) gebildet werden soll (Lit. 116):



In Lit. 116 wird dieser Mechanismus verallgemeinert und für die Mikrowellenentladung von CO übernommen (Lit. 109).



Weitere Reaktionen, die zu den Endprodukten CO_2 und Sauerstoff führen, schließen sich daran an (Lit. 109):



Die Entstehung eines kohlenstoffähnlichen, polymeren Niederschlages (C-Gehalt: 92.5 %) kann sowohl nach dem Photolysemechanismus (83) bis (87), als auch nach dem 'Entladungsmechanismus' (89) bis (92) über Kohlensuboxid erfolgen.

1.2.7.3. Vorschlag zum Reaktionsablauf

Die im Photolysemechanismus erhaltenen elektronischen Anregungszustände von CO werden sicher auch bei der Mikrowellenentladung erzeugt; darüber hinaus können höher gelegene Elektronenzustände erreicht werden. In dem komplexen Reaktionsablauf eines CO-Plasmas finden wahrscheinlich beide angeführten Mechanismen eine Chance. CO^* steht dabei vermutlich für hoch angeregte und einfach ionisierte Spezies (Lit. 109, 116) (Neutralisierung positiver Ladung erfolgt durch Elektroneneinfang; siehe S. 20 Gl. (2) und S. 45, 46). Die keineswegs völlig gesicherte Bildung von Sauerstoffmolekülen (Lit. 109, 115) wird nur durch Mechanismus (89) bis (92) direkt verständlich.

Die beobachtete kräftige, blaue Leuchterscheinung an der Entladungszone entsteht durch die Überlagerung entsprechender Emissionen. Dazu zählt vor allem eine bei 451 nm vorkommende Lumineszenz von elektronisch-angeregtem CO (Lit. 81 d).



Einen Beitrag zur Leuchterscheinung kann auch die CO-Flammenbande nach Gl. (81) liefern (Lit. 17). Voraussetzung ist eine Entstehung von O-Atomen im Grundzustand, z.B. nach Gl. (89). Die Emission hierbei erstreckt sich über den gesamten sichtbaren Spektralbereich und besitzt zwischen 350 nm und 450 nm ein Intensitätsmaximum (Lit. 117).

1.2.8. Vergleich von Ascaridol ausbeuten

Verfolgt man den Verbrauch von α -Terpinen durch $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ bzw. die Entstehung von Ascaridol mit der Zeit, so erhält man eine lineare Abhängigkeit bis zu einem α -Terpinenverbrauch von 80 % bzw. entsprechender Ascaridolentstehung (Lit. 17).

Bei den hier angestellten Vergleichen wird ein maximaler Umsatz von 65 % α -Terpinen nicht überschritten. Unter denselben Reaktionsbedingungen ist es also sinnvoll, die

Effektivität, mit der $O_2(^1\Delta_g)$ aus dem Plasma verschiedener Gase durch α -Terpinen abgefangen wird, miteinander zu vergleichen.

Die Mikrowellenentladung von O_2 stellt mit Abstand die ergiebigste Quelle für $O_2(^1\Delta_g)$ dar. Aus dem Plasma von CO_2 und N_2O können mit α -Terpinen ähnliche Mengen $O_2(^1\Delta_g)$ abgefangen werden. Verglichen mit der Mikrowellenentladung von O_2 ist die Effektivität, mit der $O_2(^1\Delta_g)$ aus dem Plasma von NO erhalten werden kann, um nahezu eine Größenordnung geringer.

Tab. 3 Vergleich der Ascaridolausbeuten

Gas	α -Terpinen [mmol]	Reaktions- dauer [h]	Druck [Torr]	Ascaridol- ausbeute [mmol]	$O_2(^1\Delta_g)$ -Effektivitäts- verhältnis [%]
O_2	18.4	16.0	4	11.8	$\equiv 100^*$
CO_2	18.4	16.0	4	4.4	37
N_2O	18.4	16.0	4	3.6	31
NO	18.4	16.5	4	~ 1.2	~ 10
O_2 (Lit. 72)			0.65		7 % $O_2(^1\Delta_g)$ vom gesamten $O_2(^3\Sigma_g^-)$
CO_2 (Lit. 72)			0.75		0.5 % $O_2(^1\Delta_g)$ vom gesamten $CO_2(^1\Sigma_g^+)$

* Bei O_2 -Drucken zwischen 0.5 und 10 Torr werden etwa 5 bis 10 % $O_2(^1\Delta_g)$ festgestellt (Lit. 5, 118, 119).

Nach den mechanistischen Vorstellungen für plasmachemische Vorgänge der $O_2(^1\Delta_g)$ -Bildung sollte für CO_2 eine quadratische Druckabhängigkeit festzustellen sein (Lit. 17).

$$[CO_2(^1\Sigma_g^+)]^2 \sim [O_2(^1\Delta_g)]$$

Für Sauerstoff ist dagegen eine direkte Proportionalität zu erwarten (Lit. 118, 120, 67).

$$[\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)] \sim [\text{O}_2(^1\Delta_g)]$$

Ein ESR-spektroskopischer Vergleich der plasmachemischen $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ -Erzeugung für die Gase O_2 und CO_2 führt nach Tab. 3 bei einem Druck von etwa 0.7 Torr zu einem Prozentverhältnis

$$7 (\text{O}_2) : 0.5 (\text{CO}_2) = 14 : 1$$

Bei einem Druck von 4 Torr erhält man das Prozentverhältnis

$$100 (\text{O}_2) : 37 (\text{CO}_2) = 2.7 : 1$$

Berücksichtigt man das Druckverhältnis ($0.7 : 4 = 1 : 5.7$) und die Druckabhängigkeit (für O_2 linear, für CO_2 quadratisch), so führt dies bei einem Druck von 4 Torr zu relativen $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ -Ausbeuten von

$$\frac{100}{5.7} (\text{O}_2) : \frac{37}{5.7^2} (\text{CO}_2) \simeq 15 : 1.$$

Die aus ESR-spektroskopischen Untersuchungen mit einem Gasdruck von 0.7 Torr errechnete relative $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ -Ausbeute von $(\text{O}_2) : (\text{CO}_2) = 14 : 1$ stimmt hiermit gut überein.

Die Druckabhängigkeit der plasmachemischen $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ -Erzeugung aus O_2 und CO_2 unterstützen somit die mechanistischen Vorstellungen bei der Mikrowellenentladung von CO_2 (Lit. 17).

1.2.9. Produkte bei der Mikrowellenentladung sauerstoffhaltiger Gase

Singulett-Sauerstoff, $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, wird indirekt durch Ascaridolbildung mit α -Terpinen nachgewiesen (siehe S. 20).

N_2O_3 wird im Reaktionsgefäß durch Blaufärbung der auf 223 K gekühlten Lösung erkannt.

Schwefel und Kohlenstoff findet man als Niederschläge an der Entladungszone.

Tab. 4 Produkte bei der Mikrowellenentladung sauerstoffhaltiger Gase

Gas	Druck [Torr]	Ausgangs- leistung [Watt]	Reaktions- dauer [h]	Temperatur des Reaktionsgefäßes [K]	Nachgewiesene Produkte
N ₂ O	3-4	100	16.0	220	O ₂ (¹ Δ _g), N ₂ O ₃
NO	2-4	100	16.0	224	O ₂ (¹ Δ _g), N ₂ O ₃
NO ₂	2	80	20.4	221	O ₂ (¹ Δ _g) (bei 50 % der Versuche)
SO ₂	2-4	100	18.0	225	S-Niederschlag (S-Gehalt: 82,4 %) H ₂ SO ₄ (im wäßrigen Extrakt)
DMSO	~0,5	100	< 2.0	222	C-Niederschlag
H ₂ CO	~0,5	100	16.0	224	Kohlenstoff (C-Gehalt: 98.8 %; H-Gehalt: 1.0 %); H ₂ O
CO	2,5	100	19.0	221	C-Niederschlag (C-Gehalt: 92.5 % H-Gehalt: 0.8 %) O ₂ (¹ Δ _g) in einem von vier Versuchen
CO ₂	4	100	16.0	220	O ₂ (¹ Δ _g)
O ₂	4	100	16.0	220	O ₂ (¹ Δ _g)

1.2.10. Zur Natur des Plasmas *

LANGMUIR benutzte in den frühen dreißiger Jahren als erster das Wort Plasma für teilweise ionisiertes Gas.

Die Elementarvorgänge bei der Bildung eines Plasmas lassen sich in einfacher Form wie folgt beschreiben:

Beim Zünden mit einer Teslaspule werden einige Ionen und Elektronen gebildet. Diese primär entstandenen elektrisch geladenen Teilchen werden in einem angelegten hochfrequenten elektrischen Wechselfeld (z.B. Mikrowellen) beschleunigt. Durch inelastische Zusammenstöße** mit Atomen oder Molekülen können Anregungszustände erhalten werden oder es kann erneut Ionisierung auftreten. Bei jeder Ionisierung entsteht aber ein neues Elektron, so daß deren Zahl lawinenartig bis zu einem Gleichgewichtswert anwächst. Der Gleichgewichtswert wird durch die Geschwindigkeit von Elektronenverbrauch und Elektronenentstehung bestimmt.

Positive Ladungen des insgesamt neutralen Plasmas werden von Teilchen atomarer bzw. molekularer Masse getragen, negative Teilchen bestehen hauptsächlich aus Elektronen. Letztere werden in einem elektrischen Feld aufgrund ihrer geringen Masse zu sehr hohen Geschwindigkeiten beschleunigt.

Eine einfache kinetische Theorie für die Temperatur und die Translationsenergie von Gasen führt zu folgender Gleichung:

$$(93) \quad E = \frac{3}{2} kT = \frac{mv^2}{2}$$

k: Boltzmann-Konstante
T: absolute Temperatur
m: Masse
v: Geschwindigkeit

Die Geschwindigkeit und damit die Temperatur von Neutral- und positiven Plasmateilchen ist gering im Vergleich zur Geschwindigkeit bzw. Temperatur der Elektronen.

* Zur Übersicht siehe Lit. 67 und 121.

** Zur Theorie siehe Lit. 122.

Damit wird auch klar, daß die elektrische Leitfähigkeit eines Plasmas in der Hauptsache durch Elektronen verursacht wird.

Es liegt ein typisches 'kaltes Plasma' oder 'Nichtgleichgewichtsplasma' vor. Beispielsweise erreichen die Elektronen im Plasma einer Neonröhre eine Temperatur von 25000 K, während die Neonatome eine Translationsenergie besitzen, die einer Temperatur knapp über 300 K entspricht.

Die Ermittlung des Elementargeschehens im Plasma kann direkt durch Emissions- und Absorptionsspektroskopie, Massenspektrometrie und Elektronenspinresonanz erfolgen.

Vielfach werden Reaktionsprodukte des Plasmas mit denen verwandter Reaktionen beispielsweise der Pyrolyse, der Photolyse und der Massenspektrometrie verglichen. Mechanismen der Photochemie bilden oftmals eine gute Grundlage zur Interpretation experimenteller Befunde plasma-chemischer Gasreaktionen.

Eine Variation des Reaktionsablaufes im Plasma erreicht man durch Änderung von Druck, Feldstärke, Entladungsrohrdurchmesser und Strömungsgeschwindigkeit.

Andere Methoden zur Plasmaerzeugung seien erwähnt:

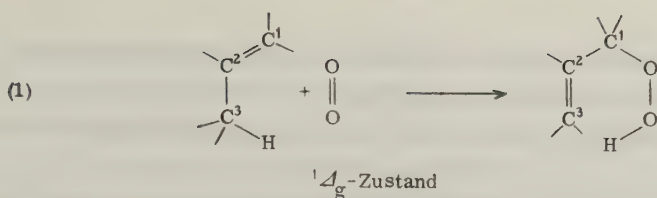
die thermische Methode (einige tausend Grad), Schockwellen,
Kernreaktionen, Bestrahlung durch α - und γ -Strahlen.

2. Zur Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit isolierten und konjugierten C=C-Doppelbindungen (PROBLEMSTELLUNG II)

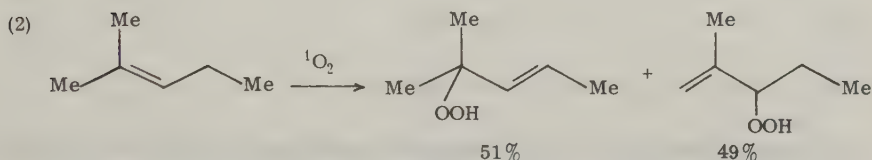
2.1. Die 'En-Reaktion' von Singulett-Sauerstoff mit isolierten C=C-Doppelbindungen

Die Addition von Singulett-Sauerstoff an Olefine mit isolierter Doppelbindung, welche zur Bildung von α,β -ungesättigten Hydroperoxiden (Allylhydroperoxiden) führt, stellt eine ausgiebig untersuchte Reaktion dar. Einige wichtige Gesichtspunkte dieser Reaktion sind in den folgenden 10 Punkten zusammengefaßt.

- 1) Die obligatorische Verschiebung der Doppelbindung in die Allylposition erfolgt nach Meinung der meisten Autoren weder über Ionen noch Radikale, sondern nach dem Typ einer 'En-Reaktion' (siehe S. 11):

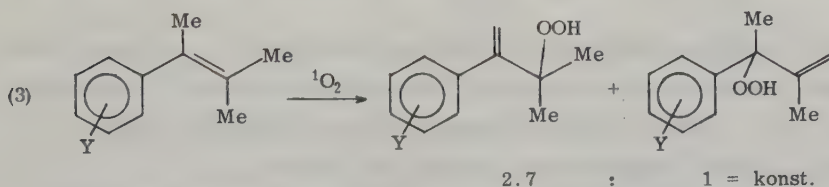


- 2) Die 'En-Reaktionen' werden durch zugesetzte Radikalfänger wie 2,6-Di-tert.-butyl-phenol nicht gelöscht (Lit. 123).
- 3) Unsymmetrisch substituierte Olefine, z.B. 2-Methyl-2-penten, führen zu sek. und tert. Allylhydroperoxiden im Verhältnis von etwa 1 : 1 (Lit. 1, 124).



Ein Markownikoff-dirigierender Effekt wird nicht festgestellt.

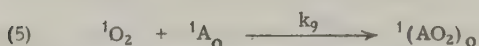
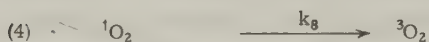
- 4) Substitution von Trimethylstyrol in meta- und para-Position des Phenylringes verändert das Produktverhältnis nicht; dies spricht gegen einen Übergangszustand mit Radikalcharakter oder lokalisierter Ladung (Lit. 124, 125).



- 5) Wie NICKON (Lit. 126) an konformativ stabilen Stereoidolefinen (mit zum Teil allyl-deutierten Olefinen) und GOLLNICK (Lit. 1, 127) an konformativ flexiblen Olefinen zeigte, wird bei der 'En-Reaktion' ein Allyl-Wasserstoff benutzt, der cis zum O_2 -Angriff auf die Doppelbindung steht. Hat der angreifende Singulett-Sauerstoff die

Wahl zwischen einem (quasi) axialen und einem (quasi) äquatorialen allylischen H-Atom, so wird bevorzugt der axiale Allyl-Wasserstoff übernommen, worauf u.a. die Stereoselektivität dieser Reaktion beruht (stereoelektronische Effekte).

- 6) Der Angriff von $O_2(^1\Delta_g)$ auf C=C-Doppelbindungen kann sterisch gehindert werden; beispielsweise entstehen aus Δ^3 -Caren nur die erwarteten trans-Hydroperoxide (Lit. 128).
- 7) Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von C=C-Doppelbindungen mit $O_2(^1\Delta_g)$ (unter gleichen Reaktionsbedingungen) werden durch die experimentell leicht zugänglichen β -Werte wiedergegeben ($\beta = k_8/k_9$; siehe auch S. 6, Gln. (15) und (16)) (Lit. 130).



Da von allen bisher untersuchten Kohlenwasserstoffen mit nur einer C=C-Doppelbindung TME am raschesten mit $O_2(^1\Delta_g)$ reagiert, bezieht man im allgemeinen die relative Reaktionsgeschwindigkeit auf die Reaktion mit TME.

$$(6) \quad k_{rel} = \frac{k_9}{k_{9,TME}} = \frac{\beta_{TME}}{\beta}$$

Eine Methylgruppe vergrößert die Reaktivität um etwa den Faktor 10 (Lit. 1, 39).

- 8) Die β -Werte zeigen keinen großen Lösungsmiteleinfluß und bis vor wenigen Jahren nahm man deshalb auch einen geringen Lösungsmiteleinfluß auf die 'En-Reaktion' an (Lit. 124, 131). Die β -Werte schlüsseln jedoch die Desaktivierung (k_8) von $O_2(^1\Delta_g)$ und die Reaktion mit dem Akzeptor (k_9) nicht auf.
- Die Lebensdauer von $O_2(^1\Delta_g)$ und damit die Geschwindigkeitskonstante k_8 ändert sich beachtlich mit dem Lösungsmittel (Lit. 132, 133, 134, 135). Die Lebensdauer korreliert mit der Intensität der IR-Absorption von Lösungsmittel Oberton- und Kombinationsfrequenzen, insbesondere bei 7880 cm^{-1} (1270 nm) bzw. bei 6280 cm^{-1} (1590 nm), den Wellenzahlen von $O_2(^1\Delta_g)$ -Übergängen (Lit. 136). Eine Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität wird nicht festgestellt (Lit. 137).

lassen jedoch nach dem auf S. 16 erwähnten allgemeinen Reaktionsprinzip auch eine Reaktion dieser beiden Spezies erwarten (vergleiche S. 58). Hier setzt die PROBLEMSTELLUNG II (S. 12) der vorliegenden Dissertation ein, die durch weitere Fragestellungen aufgeschlüsselt werden soll:

Gibt es zwischen Azidionen und $O_2(^1A_g)$ eine Wechselwirkung?

Worin besteht diese Wechselwirkung, sofern sie auftritt?

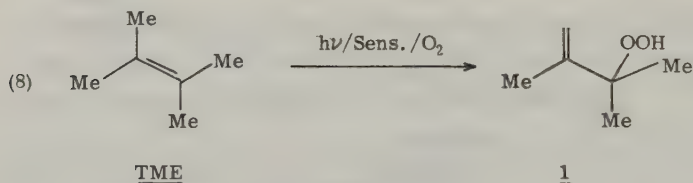
Entstehen aus ihr etwa Reaktionsprodukte der zum Beweis für die

Peroxiran-Zwischenstufe angeführten Art?

Versuche, die Beiträge zu diesem Problemkreis liefern, wurden mit TME als olefinische Modellverbindung durchgeführt.

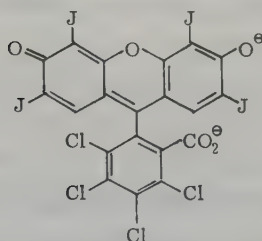
2.1.1. Photosensibilisierte Oxygenierung von 2.3-Dimethyl-2-buten (TME)

Die photosensibilisierte Oxygenierung von TME ergibt Allylhydroperoxid 1 als Produkt (Lit. 139).



Aus der Vielzahl der verwendbaren Sensibilisatoren (siehe S. 6) werden zwei ausgewählt und in den folgenden Versuchen eingesetzt:

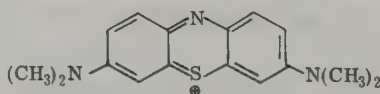
Bengalrosa (BR)



BR

und

Methylenblau (MB)



MB

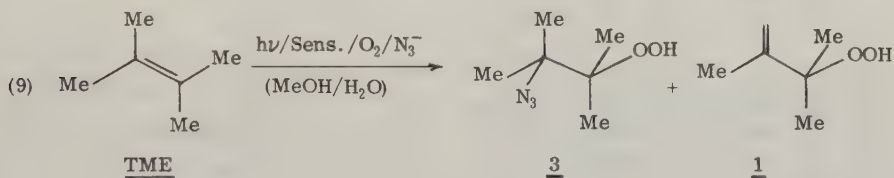
welche in O₂-gesättigtem Methanol Singulett-Sauerstoff mit einer Quantenausbeute von

$$\phi_A = 0.8 \text{ (Lit. 20) und } \phi_A \leq 0.23 \text{ (Lit. 140)}$$

erzeugen.

2.1.2. Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit 2.3-Dimethyl-2-buten in Gegenwart von Natriumazid

Die photosensibilisierte Oxygenierung von TME führt neben Allylhydroperoxid 1 zum Azidohydroperoxid 3.



Wie zusammen mit G. SCHADE gezeigt (Lit. 37), nimmt nicht nur die O₂-Aufnahmegeschwindigkeit mit steigender Azidkonzentration ab (siehe S. 54), sondern es nimmt auch die Azidohydroperoxid 3-Menge auf Kosten des Allylhydroperoxids 1 zu. Hierbei tritt allerdings eine Komplikation auf. Mit zunehmender Belichtungsdauer werden die Hydroperoxide zu den entsprechenden Alkoholen reduziert.

In Tab. 5 ist das Verhältnis 3 : 4 aufgeführt, welches zeigt, daß Azidoalkohol 4 zunehmend aus Azidohydroperoxid 3 entsteht. Eine quantitative Überführung der Hydroperoxide in Alkohole wird durch Reduktion mit Natriumsulfit erreicht*.

* Über die Reduktion von Hydroperoxiden zu Alkoholen siehe 4. ANHANG (S. 135).

Tab. 5 Zum Verhältnis von Azidhydroperoxid 3 : Azidoalkohol 4 in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer *

<u>TME</u>		NaN ₃		Sensibilisator		Dauer		O ₂ -Aufnahme		Produktanteile		Verhältnis		GC-Nr.
[g]	[mol]	[g]	[mol]	Typ	Menge [mg]	[h]	[ml]			3	4 [^a %]	3 : 4		
3.36	0.04	7.5	0.115	<u>MB</u>	100	5.7	127	> 93	6			> 15.6 : 1		276
8.4	0.1	13.0	0.2	<u>MB</u>	50	16.7	224	61 (55) ^b	18 (14) ^b			3.4 : 1 3.9 : 1		278
						nach	Reduktion	mit	Sulfit			< 0.1 : 1		279
3.8	0.045	13.0	0.2	<u>MB</u>	50	21.5	224	51	22			2.3 : 1		287
7.3	0.087	13.0	0.2	<u>BR</u>	50	14.7	450	16	7			2.3 : 1		281
4.2	0.05	6.5	0.1	<u>BR</u>	50	21.0	224	14 (17) ^c	8 (9) ^c			1.8 : 1 1.9 : 1		283
						nach	Reduktion	mit	Sulfit			0.2 : 1		284

* Zur Reduktion der Hydroperoxide vergleiche auch 4. ANHANG, S. 135.

a Flächenfaktoren näherungsweise 1.0 gesetzt

b Nach Auswertung von ¹H-NMR-Spektrum Nr. Hai 195

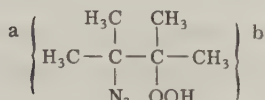
c Nach Auswertung von ¹H-NMR-Spektrum Nr. Hai 200

Lösungsmittel (200 ml) : H₂O : MeOH = 80 : 120 (v : v);

Temperatur : 293 K;

Belichtungsquelle : Philips HPK 125 W.

Durch Isolierung von Azidohydroperoxid 3 aus einem Versuch, in dem 3 nahezu ausschließlich entstanden war (vergleiche Tab. 5 und 2.4, S. 150, experimenteller Teil) sowie durch präparativ-gaschromatographische Isolierung von Azidoalkohol 4, wurden folgende Infrarot- und ¹H-NMR-Daten bestimmt:



3

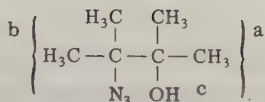
¹H-NMR * :

a: 6 H, Singulett δ 1.35 ppm

b: 6 H, Singulett δ 1.31 ppm

IR:

3350 (OOH) , 2100 cm⁻¹ (N₃)



4

¹H-NMR * :

a: 6 H, Singulett δ 1.20 ppm

b: 6 H, Singulett δ 1.31 ppm

c: 1 H, Singulett δ 2.00 ppm

IR:

3450 (OH) ; 2120, 2060 cm⁻¹ (N₃)

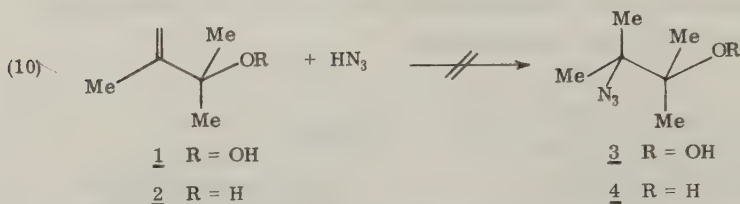
Diese Werte stimmen mit Literaturangaben überein (Lit. 138), außerdem wurde Azidoalkohol auf unabhängigem Weg über das Epoxid hergestellt (siehe experimenteller Teil 2.3, S. 149), und die spektroskopischen Daten auf diese Weise zusätzlich bestätigt.

2.1.3. Ausschluß der Addition von HN₃ an die Doppelbindung von 2.3-Dimethylbuten-(1)-hydroperoxid-(3) oder 2.3-Dimethylbuten-(1)-ol-(3)

Wird das Allylhydroperoxid 1 den Bedingungen der Photooxygenierung in Gegenwart von Natriumazid ausgesetzt, so entsteht langsam der Alkohol 2, jedoch weder Azidohydroperoxid 3 noch Azidoalkohol 4.

* Zuordnung der Signale durch Vergleich mit Pinakol (12 H, Singulett bei δ 1.24 ppm; siehe S. 69) und 2.3-Diazo-2.3-dimethylbutan (12 H, Singulett bei δ 1.30 ppm; siehe S. 68) sowie durch ¹H-NMR-Verschiebung mit Europiumkomplex (Eu(DPM)₃) (siehe Abb. 18, S. 97, Tab. 10, S. 100 und Tab. 21, S. 177).

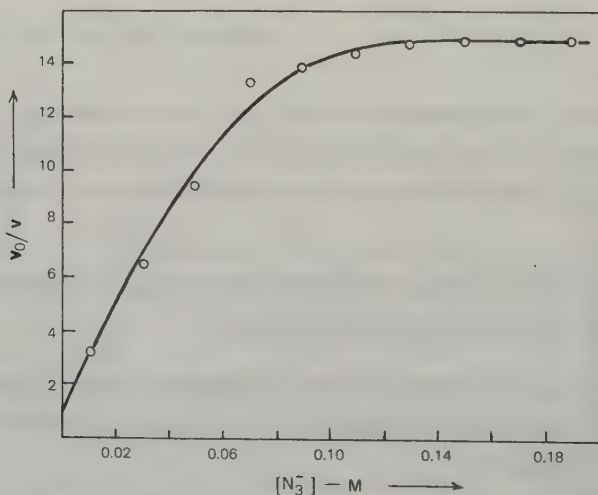
Stickstoffwasserstoffsäure addiert folglich nicht an die allylische Doppelbindung.



Damit ist auch bei der photosensibilisierten Oxygenierung von TME eine Addition von HN_3 an die Allyl-Doppelbindung des primär aus $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ und TME gebildeten 1 ausgeschlossen (vergleiche auch Lit. 138).

2.1.4. Zum kinetischen Einfluß der Azidionen

Um den von KEARNS und Mitarbeitern vorgeschlagenen Mechanismus (siehe S. 49) der Reaktion von $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ mit isolierten C=C-Doppelbindungen zu prüfen, wurde von GOLLNICK und SCHADE die Sauerstoff-Aufnahmegeschwindigkeit mit und ohne Azid gemessen.



0,1molare TME-Lösung; Lösungsmittel: 60 % H_2O , 40 % MeOH
 Sensibilisator: BR; Reaktionstemperatur: 293 K; Belichtungsquelle:
 Philips HPK 125 W.

Abb. 3 Verhältnis der O_2 -Aufnahmegeschwindigkeit durch TME in Abwesenheit (v_0) und Gegenwart (v) von Azid als Funktion der Azidkonzentration (Lit. 37)

Wie Abb. 3 zu entnehmen ist, sinkt die O_2 -Aufnahmegeschwindigkeit drastisch, wenn Natriumazid zur Reaktionslösung zugesetzt wird. Da N_3^- Triplett-angeregtes BR praktisch nicht löscht (Lit. 60), müssen Azidionen folglich Singulett-Sauerstoff-Löschung verursachen.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von $O_2(^1\Delta_g)$ mit TME (k_A) und der Löschung von $O_2(^1\Delta_g)$ durch Azidionen (k_X) wurden von KEARNS und Mitarbeitern mit Hilfe einer Laser-Technik (Lit. 136, 141) in Methanol (MB als Sensibilisator) ermittelt (Lit. 141, 142).

$$k_A = 4 \cdot 10^7 \text{ [1/mol sec]}$$

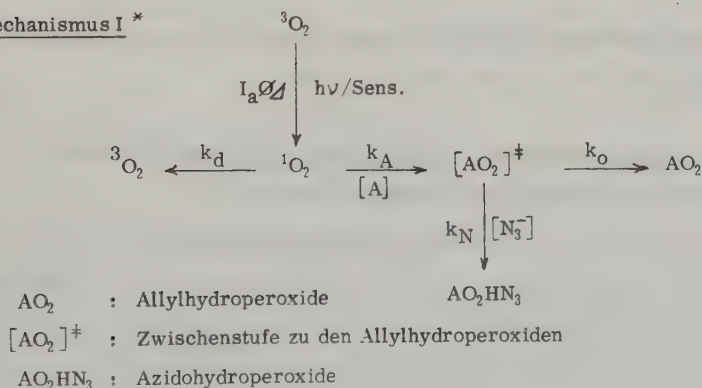
$$k_X = 2.2 \cdot 10^8 \text{ [1/mol sec]}$$

Azidionen konkurrieren demnach durch Löschreaktion erfolgreich mit TME um $O_2(^1\Delta_g)$ (siehe auch 2.1.5.4., S. 62).

Wie die Kurve in Abb. 3 jedoch weiter zeigt, genügt eine einfache Stern-Volmer-Kinetik den Befunden der kinetischen Untersuchungen nicht, da diese einen linearen Verlauf (Anstieg) von v_0/v mit der Azidkonzentration verlangt.

Der Mechanismus nach KEARNS und Mitarbeiter (Lit. 138)

Mechanismus I *



liefert:

* Die Autoren berücksichtigen in Lit. 138 eine Löschung von $O_2(^1\Delta_g)$ durch Azidionen nicht.

$$(11) \quad v_O = v = I_a \phi_A \cdot \frac{k_A [A]}{k_A [A] + k_d}$$

v_O und v : O_2 -Aufnahme in Abwesenheit und in Gegenwart von Azid ;

I_a : absorbierter Quantenstrom ;

ϕ_A : Quantenausbeute von $O_2(^1\Delta_g)$.

Welcher Mechanismus wird also der Kurve nach Abb. 3 gerecht? Die Formalkinetik soll zur Beantwortung dieser Frage als Ausschlußkriterium Verwendung finden.

2.1.5. Formalkinetik zur photosensibilisierten Oxygenierung von Olefinen in Gegenwart von Azidionen

2.1.5.1. Mechanismus I und II

Die Kurve der Abb. 3 wird durch eine Gleichung $v_O/v = f[N_3^-]$ wiedergegeben, für die folgende Bedingungen erfüllt sein müssen:

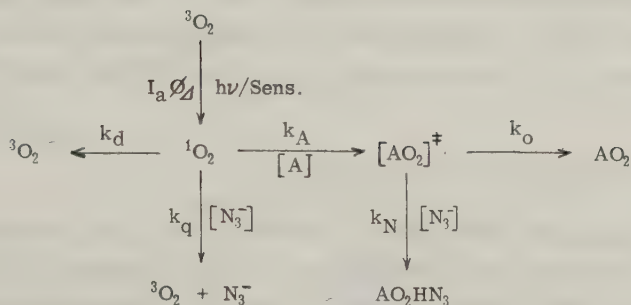
$$(12) \quad v_O/v = 1 \quad \text{für} \quad [N_3^-] = 0$$

$$(13) \quad v_O/v = \text{konst.} > 1 \quad \text{für} \quad [N_3^-] \longrightarrow \infty$$

Damit ist der von KEARNS und Mitarbeitern vorgeschlagene Mechanismus I auszuschließen; Bedingung (13) wird durch Gl. (11) nicht erfüllt.

Berücksichtigt man die Forderung einer Löschung von $O_2(^1\Delta_g)$ durch Azidionen, so gelangt man zum folgenden erweiterten 'Kearns-Mechanismus':

Mechanismus II



Die O₂-Aufnahmegeschwindigkeit v setzt sich zusammen aus

$$(14) \quad v = d[\text{AO}_2]/dt + d[\text{AO}_2\text{HN}_3]/dt$$

Unter der Annahme eines quasi-stationären Zustandes (Lit. 143) erhält man

$$(15) \quad d[\text{AO}_2]/dt = I_a \phi_A \cdot \frac{k_A[A]}{k_A[A] + k_q[N_3^-] + k_d} \cdot \frac{k_o}{k_o + k_N[N_3^-]}$$

$$(16) \quad d[\text{AO}_2\text{HN}_3]/dt = I_a \phi_A \cdot \frac{k_A[A]}{k_A[A] + k_q[N_3^-] + k_d} \cdot \frac{k_N[N_3^-]}{k_N[N_3^-] + k_o}$$

und damit

$$(17) \quad v = I_a \phi_A \cdot \frac{k_A[A]}{k_A[A] + k_q[N_3^-] + k_d}$$

Mit v_o (siehe Gl. (11)) folgt daraufhin Gleichung (18), die sich an der Kurve in Abb. 3 zu messen hat.

$$(18) \quad v_o/v = \frac{k_q[N_3^-]}{k_A[A] + k_d} + 1$$

Gl. (18) repräsentiert eine Stern-Volmer-Gerade (Lit. 145), die zwar Bedingung (12) erfüllt, jedoch nicht die Bedingung (13). Mechanismus II genügt folglich genausowenig den experimentellen Befunden wie Mechanismus I; er muß für die Reaktion von $O_2(^1\Delta_g)$ mit C=C-Doppelbindungen in Gegenwart von Azidionen ausgeschlossen werden. Zu diesem Ergebnis kamen hiervon unabhängig auch FOOTE und Mitarbeiter (Lit. 144).

2.1.5.2. Zur Wechselwirkung von $O_2(^1\Delta_g)$ mit Azidionen

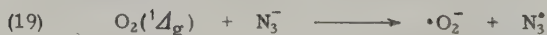
Nach der vorangegangenen formalkinetischen Betrachtung folgt, daß die Reaktion von Azidionen mit einer Peroxiran-Zwischenstufe zum Azidohydroperoxid nicht richtig sein kann. Die Annahme eines grundsätzlich anders verlaufenden Mechanismus scheint erforderlich.

Wie unter Punkt 10, S. 49 angedeutet, ist eine Wechselwirkung zwischen Azidionen und $O_2(^1\Delta_g)$ neben dem Löschvorgang zu erwarten.

Ein aus dem elektrophilen $O_2(^1\Delta_g)$ und dem nucleophilen N_3^- entstehendes negativ geladenes Teilchen X^- kann jedoch sicher nicht mit Alkyl- oder Aryl-substituierten Olefinen (z.B. TME) reagieren, da diese Olefine selbst Nucleophile sind und nur von Elektrophilen attackiert werden.

Ein protoniertes Teilchen XH sollte jedoch zur Reaktion mit den genannten Olefinen in der Lage sein.

Die Wechselwirkung von $O_2(^1\Delta_g)$ und N_3^- könnte allerdings auch zu einer Elektronen-Übertragung nach Gl. (19) führen.



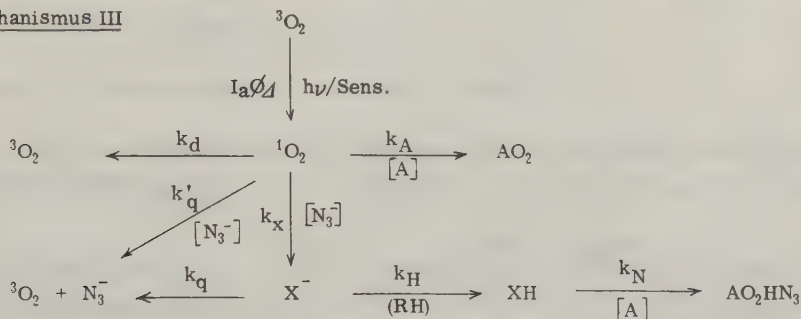
Jedes dieser beiden entstehenden Radikale hätte hierbei die Chance mit dem Olefin zu reagieren.

Insgesamt gibt es also drei Möglichkeiten der Reaktion mit dem Olefin zum Azidohydroperoxid. In der folgenden formalkinetischen Untersuchung wird stellvertretend X^- und XH im Mechanismus formuliert.

2.1.5.3. Mechanismus III (Lit. 146)

Nach den vorangegangenen Betrachtungen wird ein völlig neuer Ablauf für die Reaktion von $O_2(^1\Delta_g)$ mit C=C-Doppelbindungen in Gegenwart von Azidionen vorgeschlagen und formalkinetisch behandelt.

Mechanismus III



Die Bildung von Azidohydroperoxid AO_2HN_3 erfolgt durch die Wechselwirkung zwischen $O_2(^1\Delta_g)$ und N_3^- (siehe 2.1.5.2.). Löschung von $O_2(^1\Delta_g)$ kann über einen Charge-Transfer-Komplex stattfinden oder über die Zwischenstufe X^- ; beide Möglichkeiten sollen zunächst zugelassen werden.

Gl. (14) gibt die O_2 -Aufnahmegeschwindigkeit v wieder. Unter Anwendung des Bodensteinprinzips (Lit. 143) erhält man:

$$(20) \quad \frac{d[AO_2]}{dt} = I_a \phi_A \cdot \frac{k_A [A]}{k_d + k'_q [N_3^-] + k_x [N_3^-] + k_A [A]}$$

und

$$(21) \quad \frac{d[AO_2HN_3]}{dt} = I_a \phi_A \cdot \frac{k_H k_x [N_3^-]}{(k_d + k'_q [N_3^-] - k_x [N_3^-] + k_A [A]) (k_q + k_H)}$$

Die Summe aus Gl. (20) und (21) ergibt

$$(22) \quad v = I_a \phi_A \cdot \frac{k_A [A] \cdot (k_q + k_H) - k_H k_x [N_3^-]}{(k_d + k'_q [N_3^-] + k_x [N_3^-] - k_A [A]) (k_q + k_H)}$$

Mit v_0 (siehe Gl. (11)) folgt dann:

$$(23) \quad v_0/v = \frac{k_A[A]}{k_A[A] + k_d} \cdot \frac{I_a \phi_d}{v}$$

Die Bedingung nach Gl. (12) ($[N_3^-] = 0$) ist erfüllt:

$$(24) \quad v_0/v \Big|_0 = \frac{k_A[A]}{(k_A[A] + k_d)} \cdot \frac{(k_d + k_A[A]) \cdot (k_q + k_H)}{k_A[A] \cdot (k_q + k_H)} = 1$$

Da die kinetischen Messungen zu Abb. 3 mit TME durchgeführt wurden (siehe S. 54), darf der β -Wert von TME (Lit. 1) zur Vereinfachung von Gl. (23) berücksichtigt werden.

$$\beta_{\text{TME}} = k_d/k_A = 0.003 \text{ [mol/l]}$$

k_d kann gegenüber $k_A[A]$ vernachlässigt werden unter der Voraussetzung, daß $k_d \ll k_A[A]$ ist*. Setzt man zusätzlich näherungsweise

$$k_A[A] = \text{konstant (c)},$$

so vereinfacht sich Gl. (23) und man erhält Gl. (25).

$$(25) \quad v_0/v \Big|_{k_d, k_A} = \frac{c \cdot (k_q + k_H) + (k_q + k_H) (k'_q + k_x) [N_3^-]}{c \cdot (k_q + k_H) + k_H k_x [N_3^-]}$$

Die Bedingung nach Gl. (13) ($[N_3^-] \rightarrow \infty$) entscheidet nun über die Brauchbarkeit von Mechanismus III. Aus der vereinfachten Gl. (25) folgt:

$$(26) \quad v_0/v \Big|_{\text{Grenzwert}} = 1 + \frac{k_q \cdot k_x + k'_q (k_q + k_H)}{k_H k_x} > 1$$

Die Bedingung ist erfüllt, da der Bruch eine positive Konstante darstellt, d.h. aber, daß Mechanismus III mit den kinetischen Messungen von GOLLNICK und SCHADE (siehe Abb. 3) vereinbar ist.

* Zulässig sofern $[TME] > 10^{-2}$ molar, was bei den zitierten Messungen (siehe S. 54) stets der Fall war.

2.1.5.4. Auswertung der kinetischen Messungen (nach K. GOLLNICK, Lit. 147)

Wird in Mechanismus III die Löschreaktion von $O_2(^1\Delta_g)$ durch N_3^- über einen Charge-Transfer-Komplex (k_q') vernachlässigt, so werden die Grenzbedingungen (12) und (13) weiterhin uneingeschränkt erfüllt. Zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der kinetischen Messungen zur Kurve in Abb. 3 führt dies nach GOLLNICK zu einer brauchbaren Vereinfachung.

Mechanismus III ergibt ohne $k_q' [N_3^-]$ die folgende Gleichung:

$$(27) \quad v_o/v = \frac{k_A [A]}{k_A [A] + k_d} \cdot \frac{(k_q + k_H) (k_d + k_X [N_3^-] + k_A [A])}{k_A [A] (k_q + k_H) + k_H k_X [N_3^-]}$$

Zur Vereinfachung wird $\beta_{TME} = 0,003 \text{ mol/l}$ berücksichtigt (Lit. 1) und k_d gegenüber $k_A [A]$ vernachlässigt ($k_d \ll k_A [A]$).

$$(28) \quad (v_o/v) \Big|_{k_d} = \frac{(k_q + k_H) (k_X [N_3^-] + k_A [A])}{k_A [A] (k_q + k_H) + k_H k_X [N_3^-]}$$

$$= \frac{k_A [A] + k_X [N_3^-]}{k_A [A] + (k_H k_X / k_q + k_H) \cdot [N_3^-]}$$

Gl. (28) läßt sich umformen in Gl. (29):

$$(29) \quad \frac{v_o/v}{(v_o/v) - 1} \Big|_{k_d} = \frac{[A] + (k_X/k_A) \cdot [N_3^-]}{1 - (k_H/k_q + k_H) \cdot (k_X/k_A) \cdot [N_3^-]}$$

$$= \frac{1}{1 - (k_H/k_q + k_H)} + \frac{[A]}{[1 - (k_H/k_q + k_H)] \cdot (k_X/k_A) \cdot [N_3^-]}$$

Mit $\alpha = (k_H/k_q + k_H)$ und $\gamma = (k_X/k_A)$ wird daraus

$$(30) \quad \frac{v_o/v}{(v_o/v) - 1} \Big|_{k_d} = \frac{1}{(1 - \alpha)} + \frac{1}{(1 - \alpha)} \cdot \frac{[A]}{\gamma [N_3^-]}$$

Trägt man $\frac{v_o/v}{(v_o/v)-1} \cdot k_d$ gegen $1/[N_3^-]$ bzw. $[A]/[N_3^-]$ in einem Schaubild auf,

so ergeben sich Geraden, aus deren Schnittpunkte mit der Ordinate α und aus deren Steigungen γ erhalten werden. Damit lassen sich die Reaktions-Geschwindigkeits-Konstanten

$$k_A = 1.5 \cdot 10^7 \text{ [1/mol sec] für TME}$$

und

$$k_X = 4 \cdot 10^8 \text{ [1/mol sec] für } N_3^-$$

berechnen (Lit. 147) *. Ein Vergleich mit den 'Kearns-Daten' (S. 55) zeigt gute Übereinstimmung. Damit liegt eine Berechtigung vor, anstelle des ursprünglich von KEARNS und Mitarbeitern vorgeschlagenen Mechanismus I (S. 55) (bzw. erweitert Mechanismus II (S. 57)) für die Azidohydroperoxid-Synthese einen Mechanismus III oder dessen um eine Löschreaktion vereinfachte Form anzunehmen (ohne k_q^1).

2.1.5.5. Thermodynamische Betrachtungen

Die Frage nach der Natur von X^- und seiner Folgereaktionen, wozu unter 2.1.5.2. (S. 58) die Möglichkeiten angeführt wurden, taucht an dieser Stelle erneut auf.

Die nach Gl. (19) (S. 58) formulierte Elektronen-Übertragung von N_3^- auf $O_2(^1\Delta_g)$ ist vom Standpunkt der Thermodynamik her gesehen in der Gasphase bei Raumtemperatur ausgeschlossen, denn die Elektronenaffinität (EA) von Azidradikalen ist mit etwa 70 kcal/mol (Lit. 148) wesentlich höher als diejenige von $O_2(^1\Delta_g)$ mit etwa 34 kcal/mol**. Da in Lösung die thermodynamischen Verhältnisse durch Solvatationsenergien jedoch umgekehrt werden können, wird die Azidohydroperoxid-Synthese durch Wechselwirkung von $O_2(^1\Delta_g)$ mit N_3^- nach Gl. (19) trotzdem sorgfältig untersucht.

* Der Wert für α beträgt 0.05, d.h. nur etwa 5 % von X^- werden zur Azidohydroperoxidbildung ausgenutzt, 95 % führen zur Desaktivierung von $O_2(^1\Delta_g)$.

** EA (3O_2) $\approx$ 11 [kcal/mol] (Lit. 152)

EA (1O_2) = EA (3O_2) + (Anregungsenergie $^3O_2 \rightarrow O_2(^1\Delta_g)$)
 $\approx$ 11 + 23 = 34 [kcal/mol]

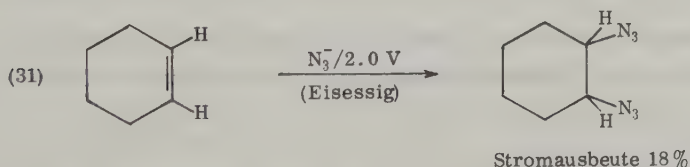
Zur Erzeugung von Azidradikalen in Lösung bietet sich hierzu die Elektrolyse von Natriumazid an (Lit. 149). Da entsprechende Versuche in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt werden, wird man berücksichtigen müssen, daß unter gewissen Bedingungen elektrochemisch Superoxidanionen (die zweite Spezies der Elektronen-Übertragung nach Gl. (19)) gebildet werden können (siehe 2.7.1., S. 117; Lit. 150, 151).

Die Untersuchungen zum Mechanismus der Azidohydroperoxid-Bildung bei photosensibilisierter Oxygenierung von isolierten C=C-Doppelbindungen in Gegenwart von Azidionen werden folglich zunächst durch Elektrolyseversuche fortgesetzt. Später (siehe 2.7.1.1, S. 118, 2.7.1.2, S. 119) kommen ergänzende Versuche zur Superoxidanion-Beitteilung zur Sprache.

2.2. Elektrolyse von Natriumazid in Gegenwart von 2.3-Dimethyl-2-buten und Sauerstoff

2.2.1. Zur Elektrolyse von Natriumazid

Die oxidative Addition von Azidionen an nichtaktivierte Doppelbindungen gelingt durch Elektrolyse von essigsaurer Natriumazidlösung in Gegenwart von Olefinen. Entsprechende Diazide können bis zu einer Stromausbeute von 57 % isoliert werden (Lit. 149).



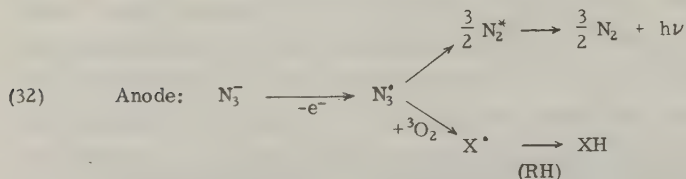
Die Elektrolyse von wäßriger Natriumazidlösung weist einen erstaunlichen Temperatureinfluß auf (Lit. 153):

Unterhalb von 285 K werden lediglich Hydroxylionen an der Anode entladen. Oberhalb von 291 K findet ausschließlich eine Entladung von Azidionen statt; als Produkt wird Stickstoff an der Anode erhalten.

Trennt man Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma und elektrolysiert eine wäßrige 0.2 bis 0.6 molare NaN_3 -Lösung (10 bis 22 Volt; 0.5 bis 1.5 Ampere), so wird im Anodenraum die Emission von UV-Strahlung festgestellt (Lit. 154). Die gemessenen fünf Emissionsbanden lassen auf elektronisch-angeregten Stickstoff (N_2^*) schließen (Lit. 154).

Wird die über dem Anolyten befindliche Luft durch Stickstoff oder Wasserstoff ersetzt, so steigt die Emission auf das 500- bis 600fache an. Ersetzt man dagegen die Luft durch Sauerstoff, so verringert sich die Emission beträchtlich (Lit. 155). Diese Emissionslöschung kann zwei Gründe haben, die einzeln oder gemeinsam eine Rolle spielen:

- 1) Löschung von N_2^* durch Sauerstoff (3O_2).
- 2) Bereits Azidradikale werden durch Sauerstoff abgefangen, und die Bildung von N_2^* wird somit gehemmt.

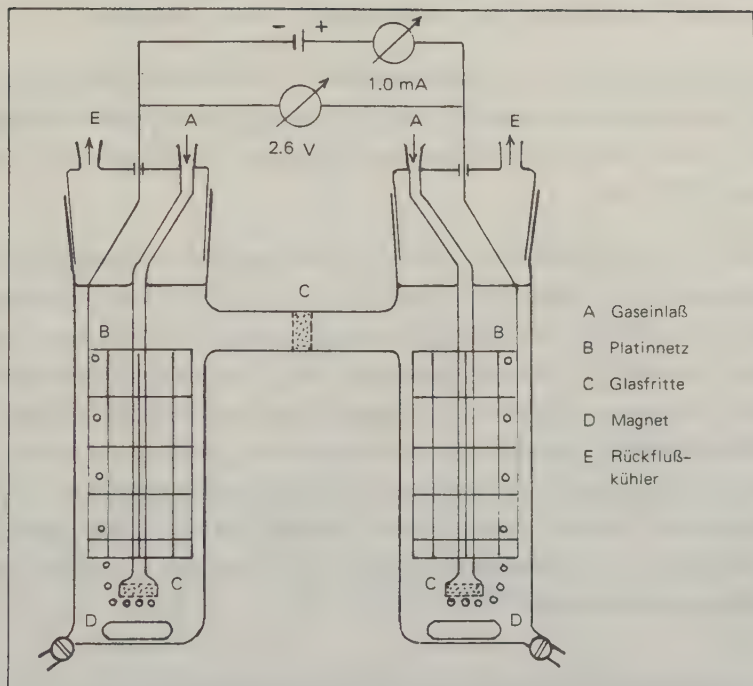


Wie später gezeigt wird (S. 80, 111) führt die Elektrolyse einer methanolischen Natriumazid-Lösung in Gegenwart von α -Terpinen (als einem Vertreter der 1,3-Diene) und Sauerstoff zu Produkten, die nur über die Reaktion mit X^* bzw. XH verständlich werden.

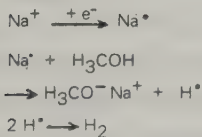
2.2.2. Elektrochemische Darstellung von 2-Azido-2,3-dimethylbutan-hydroperoxid-(3)

Trennt man Anoden- und Kathodenraum einer Elektrolysezelle durch eine Glasfritte, so kann ein Austausch der Produkte beider Halbzellen in starkem Maße verhindert werden.

Die Elektrolyse (2.6 V, 1.0 mA; 295 K) von 1.3 g (20 mmol) Natriumazid in 200 ml sauerstoffgesättigter, methanolischer Lösung ergab in Gegenwart von 1.68 g (20 mmol) TME nach 29.0 Stunden ungefähr 100 mg lösungsmittelhaltiges Produkt aus dem Anodenraum. Nach gaschromatographischer Analyse betrug der Produktanteil von Azidhydroperoxid 3 über 70%. Unter Berücksichtigung der Lösungsmittelanteile im Produkt errechnete man für 3 eine Stromausbeute von etwa 17%. Berücksichtigte man 4 als Reduktionsprodukt von 3, so erreichte die Stromausbeute von (3 + 4) 22% (experimenteller Teil, 5.1., S. 167).



Kathode



Anode

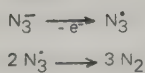


Abb. 4 Reaktionsgefäß zur Elektrolyse in geteilter Zelle (Lit. 156)

Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 3 aus dem Anodenraum (zwei scharfe Singulett-Signale) stimmte mit dem Spektrum von Produkt 3 nach photochemischer Darstellung überein (vergleiche S. 53).

Das Infrarotspektrum wies Absorptionsbanden bei 3350 cm^{-1} (OOH-Gruppe) und 2100 cm^{-1} (Azid-Gruppe) auf.

Die gaschromatographische Mischidentifizierung mit photochemisch hergestelltem Material 3 ergänzte die spektroskopische Produktanalyse.

Im isolierten Anodenraum-Produkt wurden außerdem durch gaschromatographischen Retentionszeit-Vergleich Spuren der Verbindungen 1, 2 und 4 festgestellt*.

Das aus dem Kathodenraum des Elektrolysegefäßes isolierte Produkt (etwa 50 mg) war polymer. Unter üblichen gaschromatographischen Bedingungen konnte kein Produktpeak erhalten werden. Im Infrarotbereich fand man weder eine OH- noch eine Azid-Absorptionsbande (IR Nr. 265).

Verwendete man zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum eine Glasfritte, die den Produktaustausch beider Halbzellen weniger behinderte, so stellte man zunehmende Bildung von Azidoalkohol 4 auf Kosten von Azidohydroperoxid 3 im Anodenraum fest. Es erfolgte Diffusion von 3 in den Kathodenraum, woran sich offenbar kathodische Reduktion zu 4 anschloß. Im Kathodenraum-Produkt konnte Verbindung 4 gaschromatographisch nachgewiesen werden. Ließ man schließlich eine Trennung von Anoden- und Kathodenraum völlig weg, d.h. arbeitete man in ungeteilter Elektrolysezelle, so war Azidohydroperoxid 3 nur noch in Spuren durch Vergleich der Retentionszeit nachzuweisen. Stattdessen erhielt man als Hauptprodukt den Azidoalkohol 4, der aus 3 durch kathodische Reduktion entstand.

2.2.3. Elektrochemische Darstellung von 3-Azido-2.3-dimethylbutanol-(2)

Verwendung einer ungeteilten Elektrolysezelle erhöhte die Stromstärke vergleichsweise kräftig. Die isolierbare Produktmenge stieg dabei nach üblicher Versuchsdauer an, allerdings sank gleichzeitig die Stromausbeute um etwa 10% (bezogen auf Produkt 3).

* TME reagiert ohne Radikalstabilisator (p-Hydrochinon) rasch mit Luftsauerstoff (Lit. 157) unter Bildung von 1 und nach sich anschließender Reduktion zu 2. Gaschromatographische Untersuchungen von destilliertem TME lassen stets Spuren von 1 und 2 erkennen.

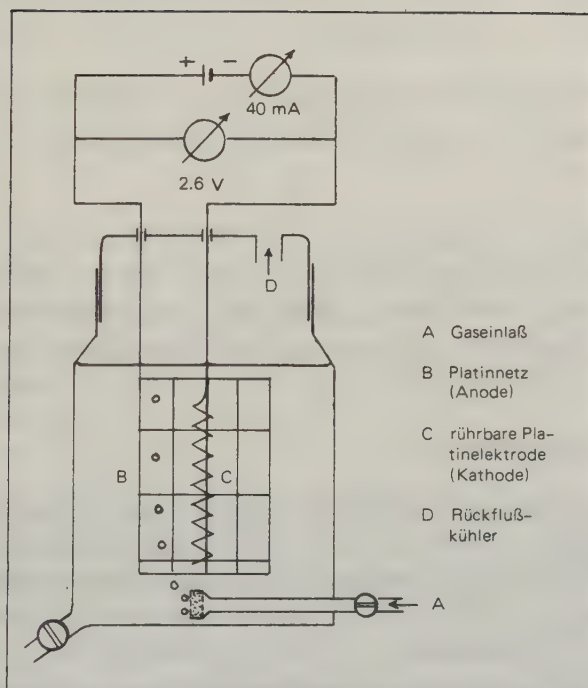


Abb. 5 Reaktionsgefäß zur Elektrolyse in ungeteilter Zelle

Die Elektrolyse (2.6 V, 40 mA; 295 K) von 1.3 g (20 mmol) Natriumazid in 200 ml sauerstoffgesättigter, methanolischer Lösung ergab in Gegenwart von 1.37 g (16 mmol) TME nach 22.5 Stunden etwa 600 mg lösungsmittelhaltiges Produkt.

Durch authentisches Material identifizierte man im Gaschromatogramm den Azidoalkohol 4. Sein Produktanteil betrug nach Ausmessung der Peakflächen über 70 %. Unter Berücksichtigung der Lösungsmittelanteile im Produkt errechnete man für 4 eine Stromausbeute von etwa 7 % (zur Berechnung siehe experimenteller Teil 5.2, S. 169).

Das ^1H -NMR-Spektrum der gaschromatographisch isolierten Verbindung 4 zeigte Übereinstimmung mit dem Spektrum von Produkt 4 aus photochemischen Versuchen (zwei Singulett-Signale, siehe S. 53). Das Hydroxylprotonen-Signal erwies sich sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen und erschien zwischen δ 1.63 und 2.09 ppm.

Das Infrarotspektrum von Verbindung 4 besaß Absorptionsbanden bei 3440 cm^{-1} (OH-Gruppe) und 2110 cm^{-1} (Azidgruppe).

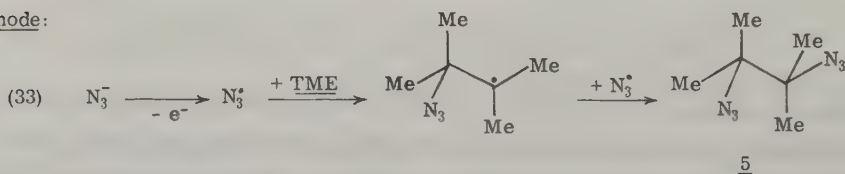
Im isolierten Produktgemisch dieser Elektrolyseversuche konnte durch gaschromatographischen Retentionszeitvergleich noch in Spuren Azidhydroperoxid 3 nachgewiesen werden.

Für die Entstehung von Verbindung 3 bzw. 4 sind elektrochemische Redoxvorgänge verantwortlich. Dies wurde ergänzend durch einen vergleichenden Versuch bestätigt, wobei unter sonst üblichen Elektrolysebedingungen an die Elektroden keine Spannung angelegt war; außer etwas polymerem Material entstand dabei kein zusätzliches Produkt.

2.2.4. Weitere Elektrolyseprodukte

Das nach den Versuchen von SCHÄFER (Lit. 149) auch in Sauerstoff-gesättigter Lösung erwartete 2,3-Diazido-2,3-dimethylbutan(5) wurde aus dem Produktgemisch einer Elektrolyse (ungeteilte Zelle) in relativ geringer Ausbeute neben 4 isoliert und spektroskopisch identifiziert.

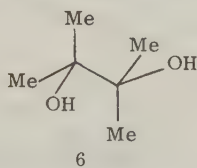
Anode:



Die Isolierung von 5 kann mit Hilfe von Dünnschicht- und Säulenchromatographie erfolgen.

Zur präparativen Dünnschichtchromatographie diente ein Benzol-Petroläthergemisch (3 : 1 / v : v) als Laufmittel. Die vorderste Lauffront enthielt das Diazid 5, welches im Infrarotspektrum bei 2100 cm^{-1} eine ausgeprägte Azidbande aufwies. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war ein einziges scharfes Singulett-Signal bei $\delta\ 1.30\text{ ppm}$ zu sehen (CDCl_3 , i-TMS; vergleiche auch Lit. 158). Diazid 5 konnte außerdem über eine Kieselgel-Säule mit Benzol als Laufmittel aus vorderster Lauffront erhalten werden.

Ein weiteres Elektrolyseprodukt in Sauerstoff-gesättigter Lösung war das säulenchromatographisch faßbare 2.3-Dimethyl-butan-2.3-diol (Pinakol; 6).



Verwendete man zunächst Benzol und schließlich Essigester als Laufmittel, so wurde 6 zuletzt eluiert. Die Absorption der OH-Gruppe im Infrarotspektrum war bei 3430 cm^{-1} sehr ausgeprägt. Das ^1H -Kernresonanzspektrum stimmte mit authentischem Material überein und besaß bei $\delta\ 1.24\text{ ppm}$ ein scharfes Singulett-Signal; die Hydroxylprotonen erschienen bei $\delta\ 1.97\text{ ppm}$.

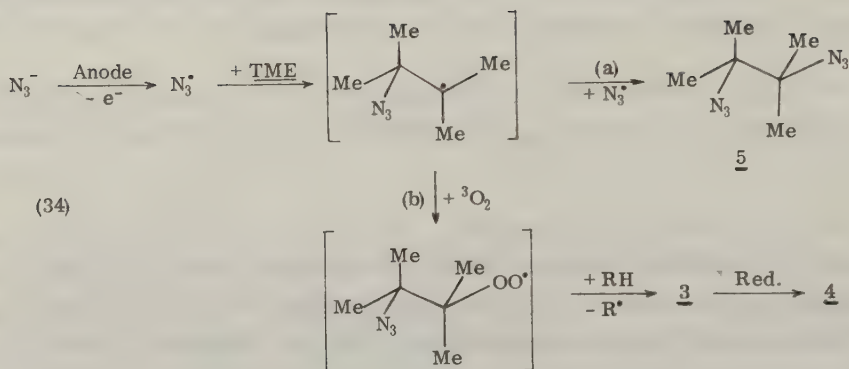
2.2.5. Elektrolyse unter Stickstoff und mechanistische Schlußfolgerungen

Führte man die Elektrolyse von Natriumazid in Gegenwart von TME in stickstoffgesättigter, methanolischer Lösung durch (ungeteilte Elektrolysezelle), so verminderte sich die Menge des Elektrolyseproduktes erheblich. Das Infrarotspektrum ließ eine ausgeprägte Absorption bei 2080 cm^{-1} (Azidbande) erkennen. Da nur eine kleine, breite OH-Valenzschwingung auftrat, wird als Hauptprodukt Diazid 5 angenommen.

Die Verwendung von Wasser/Methanol (1 : 10 / v : v), als Lösungsmittel in üblichen Elektrolyseversuchen erfolgreich verwendet, unterdrückte in stickstoffgesättigter Lösung eine Produktbildung praktisch vollständig.

Hierdurch wird klar, daß eine anodische Oxidation von Hydroxylionen für die Bildung des Elektrolyseproduktes 4 keine Bedeutung besitzt. Azidoalkohol 4 entsteht nur in Gegenwart von $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ und, wie die Elektrolyseversuche in geteilter und ungeteilter Zelle verdeutlichen, durch Reduktion von Azidohydroperoxid 3.

Die Produkte 5 und 3 bzw. 4 finden nach Gl. (34) eine zunächst naheliegende mechanistische Interpretation.



Allerdings wird die Entstehung von Pinakol 6 hierbei mechanistisch nicht erfaßt.

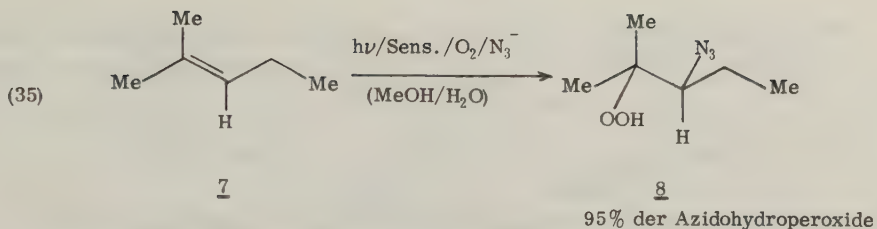
An der Bildung von Diazid 5 nach Gl. (34), Weg (a), besteht wohl kein Zweifel. Von ihr darf man deshalb wohl vermuten, daß sie auch noch unter Sauerstoff an der Elektrodenoberfläche stattfindet (allerdings wie die Versuche zeigen in vermindertem Ausmaß).

Wie Elektrolyseversuche mit Natriumazid in Gegenwart von α -Terpinen jedoch zeigen werden (vergleiche 2.5, S. 80), spielt der Azidradikal-Mechanismus nach Gl. (34), Weg (b), zur Entstehung von Azidoalkoholen keine Rolle. Die Stellungen der Substituenten am p-Menthenring fordern zuerst eine Reaktion von Azidradikalen mit $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$, bevor sie an eine olefinische Doppelbindung addieren*. In einem entsprechenden Mechanismus wird dann auch die Bildung des Produkts 6 verständlich (siehe Reaktionsschema 1, S. 114).

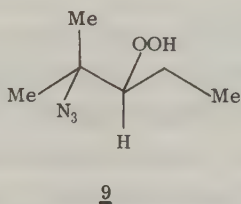
2.3. Regioselektive Azidohydroperoxidsynthese

Von FOOTE und Mitarbeitern (Lit. 144) ist die Belichtung mit 2-Methyl-2-penten durchgeführt und eine regioselektive Azidohydroperoxidsynthese beobachtet worden.

* Diese Aussage verdeutlicht, daß auch die von VERDIER festgestellte Emissionslöschung von $\text{N}_3^\bullet$ (Lit. 155) bei der Elektrolyse von wäßrigem Natriumazid in Gegenwart von Sauerstoff durch Wechselwirkung von Azidradikalen mit Sauerstoff verursacht wird (siehe S. 64).

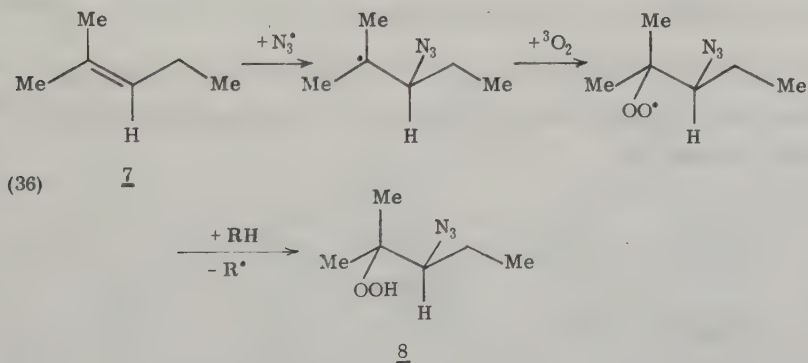


Von den beiden möglichen Azidohydroperoxiden wird dasjenige mit der Azidfunktion am sekundären Kohlenstoff zu über 95 % erhalten. Verbindung 9 entsteht nur in untergeordnetem Maße.

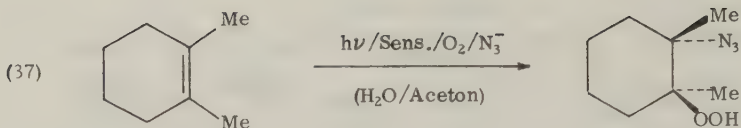


5 % der Azidohydroperoxide

Diese Regioselektivität ist mit einem Azidradikal-Mechanismus vereinbar.



Die von KEARNS und Mitarbeitern (Lit. 138) festgestellten stereochemischen Befunde mit 1,2-Dimethylcyclohexen sind damit allerdings unverständlich.

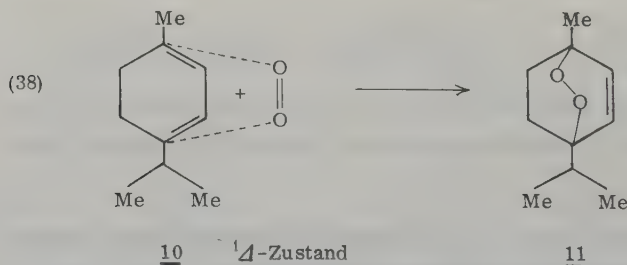


Die trans-Addition der Azid- und Hydroperoxidgruppe an die Doppelbindung schließt den Azidradikal-Mechanismus nach Gl. (34b) oder (36) aus.

Während man über den Mechanismus der Allylhydroperoxid-Synthese aus Verbindungen mit isolierter C=C-Doppelbindung und $O_2(^1\Delta_g)$ geteilter Meinung war [entweder einstufig nach dem En-Mechanismus (Lit. 1, 29, 30, 37) oder zweistufig über ein Perepoxid* (Lit. 23); siehe Einleitung S. 11, 12], wurde die trans-annulare Addition von $O_2(^1\Delta_g)$ an s-cis-1,3-Diene als einstufige Diels-Alder-Addition nicht angezweifelt (siehe Einleitung S. 9, 10). Es war deshalb von besonderem Interesse, die Reaktion von $O_2(^1\Delta_g)$ mit α -Terpinen in Gegenwart von Azidionen sowie die Elektrolyse von Natriumazid in O_2 -gesättigter, methanolischer α -Terpinen-Lösung zu untersuchen. Sollte es auch hier zu regioselektiver (oder gar regiospezifischer) 1,2-Addition von Azid- und OOH-Gruppe kommen, so sollten sich daraus wichtige mechanistische Folgerungen ableiten lassen.

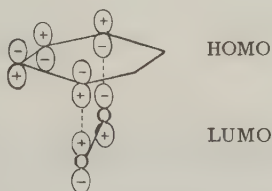
2.4. Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit konjugierten Dienen

Singulett-Sauerstoff reagiert mit konjugierten s-cis-Dienen in einem konzertierten Mechanismus nach Art einer Diels-Alder-Reaktion zu 1,4-Endoperoxiden. Beispielsweise mit α -Terpinen (10):

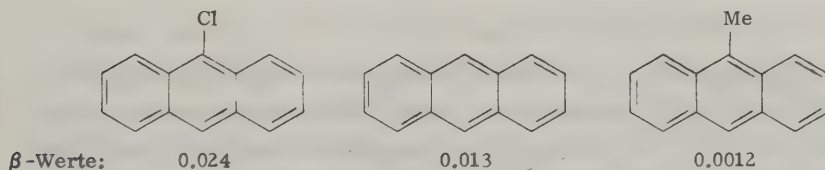


* KEARNS und HASTY (Lit. 159) formulieren die Bildung von Allylhydroperoxid inzwischen wieder über einen Einstufenprozeß.

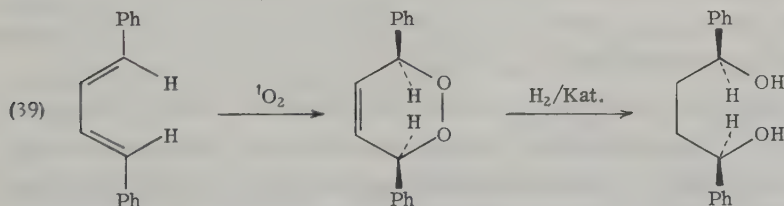
Die konzertierte Reaktion von $O_2(^1\Delta_g)$ mit 1,3-Dienen ist nach WOODWARD und HOFFMANN Orbitalsymmetrie erlaubt (Lit. 31) und verläuft über einen sechsgliedrigen Übergangszustand (Lit. 1).



Wie bei der En-Reaktion wird auch die Addition von Singulett-Sauerstoff an 1,3-Diene durch die elektrophilen Eigenschaften von $O_2(^1\Delta_g)$ bestimmt (Lit. 160). Die β -Werte (k_8/k_9 ; siehe S. 6 und 48) von Anthracen und -Derivaten spiegeln diese Tatsache wider (Lit. 1, 29).

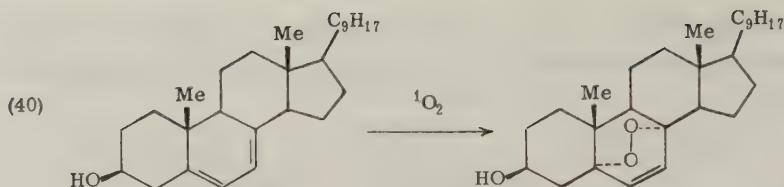


Photooxygenierung von 1,4-Diphenylbutadien führt über das cis-Peroxid zum Meso-Diol (Lit. 30).



Die Stereochemie entspricht eindeutig einer cis-Addition.

Raumbeanspruchende Gruppen blockieren oftmals das π -System von einer Seite, wie die ausschließliche α -Konfiguration des entstehenden Endoperoxids bei der Reaktion von Ergosterol mit $O_2(^1\Delta_g)$ zeigt (Lit. 161, 13).



Die Lösungsmiteleinflüsse auf die Reaktionen mit Singulett-Sauerstoff waren bis vor kurzem teilweise unverständlich. Die Streuung der β -Werte von Anthracen-Derivaten beispielsweise reicht von 0.002 mol/l in CS_2 bis 0.11 mol/l in Brombenzol (Lit. 162, 163). Dies ist bei einem synchronen Bindungsschluß dann nicht zu erwarten, wenn die Singulett-Sauerstoff-Lebensdauer vom Lösungsmittel unabhängig wäre. Letzteres ist jedoch nicht der Fall; Die Variation der β -Werte beruht vorwiegend auf der Lösungsmittel-abhängigen Lebensdauer von $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, während die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Akzeptoren angenähert Lösungsmittel-unabhängig ist (vergleiche Punkt 8, S. 48 und dort zit. Lit.).

Bisher ist eine Addition von $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ an ein konjugiertes Dien unter Endoperoxidbildung nicht bekannt. Schon aus Spinerhaltungsgründen wäre eine solche Reaktion mit einem einstufigen Mechanismus unvereinbar (siehe Fußnote S. 4).

Aus diesen Gründen kann die Ascaridolbildung als spezifische Sonde für die $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ -Entstehung verwendet werden (Lit. 73), so z.B. bei den oben beschriebenen Mikrowellenentladungen von sauerstoffhaltigen Gasen (1.2., S. 20).

Wenn die Reaktion zwischen α -Terpinen und $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ konzertiert verläuft, worauf alle experimentellen Befunde hindeuten, dann sollte keine Zwischenstufe durch Azidionen abzufangen sein, d.h. es sollten also keine Azidohydroperoxide gebildet werden können. Andererseits beweist die Bildung von Azidohydroperoxiden noch keine Zwischenstufe der $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ - α -Terpinen-Reaktion, vielmehr ist auch hier eine Wechselwirkung zwischen $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ und N_3^- mit anschließender Bildung von X^- und XH möglich (vergleiche 2.1.5.2. S. 58 und 2.1.5.5. S. 62). Eine Isolierung von Azidoalkoholen* würde also die früher formulierten Fragen in diesem Zusammenhang erneut aufwerfen:

* Azidohydroperoxide werden vor einer Isolierung stets zu Azidoalkoholen reduziert.

- 1) Entstehen die Azidoalkohole als Abfangprodukte einer Zwischenstufe von $O_2(^1\Delta_g)$ und α -Terpinen?

oder

- 2) Führt die Wechselwirkung von $O_2(^1\Delta_g)$ mit N_3^- und anschließende Reaktion mit α -Terpinen zu den Azidoalkoholen?

2.4.1. Photosensibilisierte Oxygenierung von α -Terpinen in Abwesenheit und Gegenwart von Natriumazid

Photooxidiert man eine Sauerstoff-gesättigte, wäßrig-methanolische Lösung von α -Terpinen (10) mit BR als Sensibilisator, so erhält man Ascaridol als Produkt (Lit. 164).

Eine 0,05 molare, Sauerstoff-gesättigte Lösung (200 ml; MeOH : H₂O = 1 : 1 / v : v) von α -Terpinen (10), mit etwa $2 \cdot 10^{-4}$ molarer BR-Konzentration, besaß bei 293 K zu Versuchsbeginn eine O₂-Aufnahmegeschwindigkeit von

$$v_o = 10.0 \text{ [ml/min]} \quad (\text{nach Kurve A, Abb. 6})$$

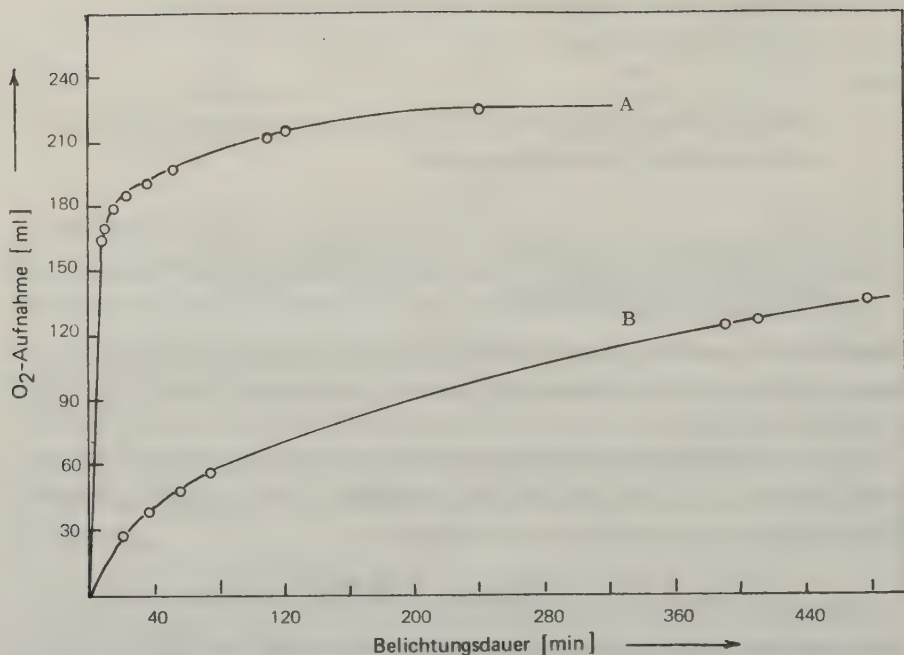
In Gegenwart von Azidionen beobachtete man eine beträchtliche Abnahme der Sauerstoff-Aufnahmegeschwindigkeit. So sank der Wert von v_o unter gleichen Versuchsbedingungen, jedoch in Gegenwart von 0.1 mol/l Natriumazid, auf

$$v = 1.3 \text{ [ml/min]} \quad (\text{nach Kurve B, Abb. 6})$$

Aus dem beschriebenen Versuch mit Natriumazid konnten nach einer Belichtungszeit von acht Stunden 540 mg Produktgemisch isoliert werden.

Nach Reduktion mit einer wäßrig-methanolischen Natriumsulfit-Lösung* folgten die gaschromatographischen Untersuchungen.

* 11 sowie 12 (siehe S. 77) bleiben bei dieser Reduktion unverändert erhalten.



200 ml MeOH : H₂O = 1 : 1 (v : v), α -Terpinen 0.05 molar,
BR etwa $2 \cdot 10^{-4}$ molar, Natriumazid 0.1 molar, 293 K,
 Belichtungsquelle: Philips HPK 125 W.

Abb. 6 Sauerstoffaufnahme bei photosensibilisierten Oxygenierungen von α -Terpinen in Abwesenheit (Kurve A) und Gegenwart (Kurve B) von Natriumazid

2.4.2. Analytische Gaschromatographie

Die gaschromatographische Analyse erfolgte über eine 50 m Polypropylenglykol-Glas-kapillarsäule mit Hilfe eines Gerätes vom Typ Varian 1445 (mit Flammen-Ionisations-Detektor, FID). Sechs Hauptpeaks konnten im isolierten Produktgemisch einer Belichtung (mit Natriumazid; siehe 2.4.1) entdeckt werden.

Abb. 7 gibt ein Chromatogramm eines solchen Gemisches wieder.

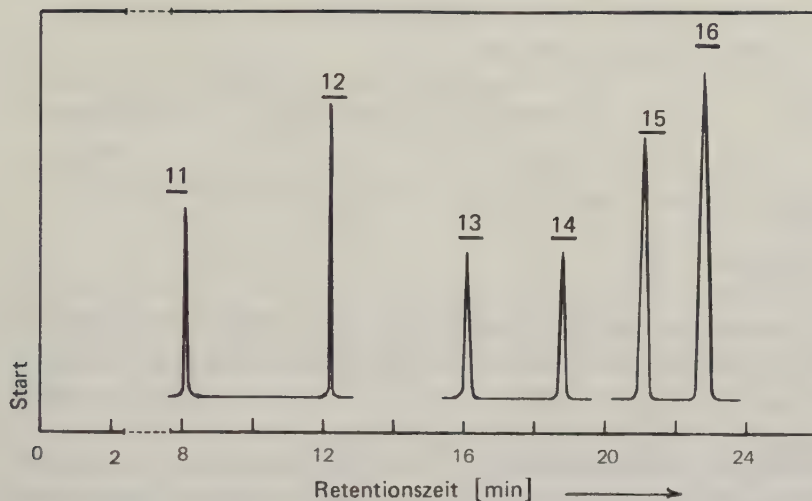
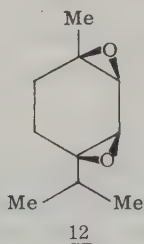
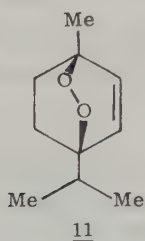


Abb. 7 Gaschromatogramm (GC Nr. 324) der Produkte einer photosensibilisierten Oxygenierung (α -Terpinen in Anwesenheit von Natriumazid)

Durch Mischidentifizierung wurde in Peak 11 das Ascaridol und in Peak 12 dessen Zersetzungsprodukt, das 1,2:3,4-cis-Diepoxy-p-menthan, erkannt.



Mit größerer Retentionszeit folgten vier weitere Produktpeaks 13 bis 16.

Tab. 6 Retentionszeiten (50 m PPG-Glaskapillarsäure, GC Nr. 324) und Anteile der Photooxygenierungsprodukte

Produkt	Retentionszeit [min]	Säulentemp. [K]	Produktanteil ^a [%]
Ascaridol	8,1	403	4
1,2 : 3,4-cis-Di- epoxy-p-menthan	12,2	403	8
Peak <u>13</u>	16,1	403	8
Peak <u>14</u>	18,8	403	9
Peak <u>15</u>	21,1	403	19
Peak <u>16</u>	22,8	403	31
Nebenprodukte ^b	verschieden	403	21

^a Flächenfaktoren näherungsweise 1,0 gesetzt.

^b Mehr als 10 Peaks (alle Produktanteile < 5 %).

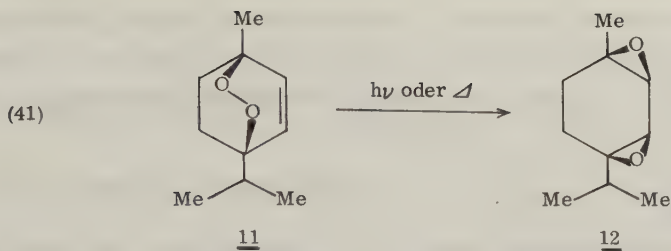
Nach Flächenvergleich der Produktpeaks entstehen unter den angegebenen Bedingungen (S. 76) 67 bis 68 % der vier Verbindungen 13 bis 16 und etwa 12 % Ascaridol (11) mit Diepoxid 12. Die restlichen 20 Flächenprozent der Produkte verteilen sich auf mehr als 10 weitere Verbindungen.

2.4.3. Photochemische und thermische Zersetzung von Ascaridol

Organische Peroxide lassen sich photolytisch zersetzen (Lit. 165; 166, S. 144). Verwendet man BR in einer photosensibilisierten Oxygenierung von 10, so kann die Strahlung zwischen 450 nm und 380 nm aufgrund der optischen Durchlässigkeit des Farbstoffes zur Umwandlung von Ascaridol (11) beitragen.

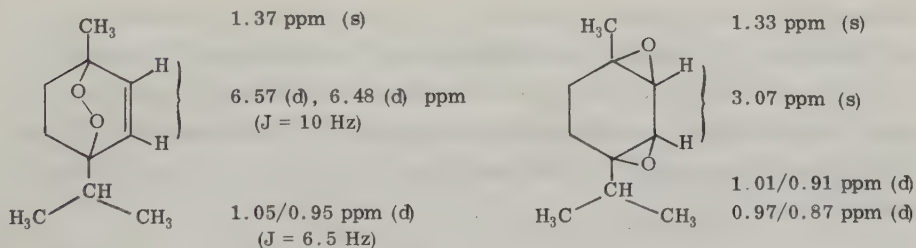
Unter kontrollierten Bedingungen lagert 11 auch thermisch zu 12 um, vermutlich über eine homolytische O-O-Bindungsspaltung (Lit. 167) *.

* Weitere Beispiele thermischer Umlagerungen von Endoperoxiden siehe Lit. 168.



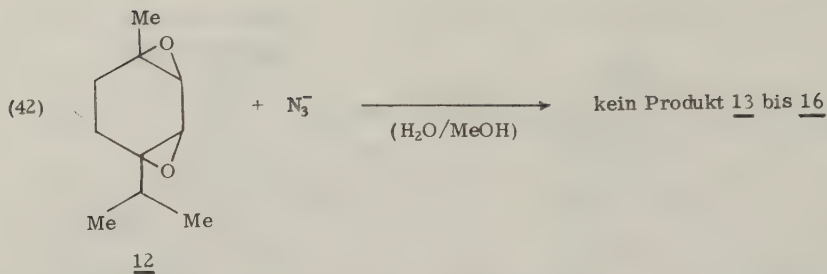
Mit zunehmender Belichtungsdauer einer photosensibilisierten Oxygenierung von 10 stellt man sowohl gaschromatographisch als auch spektroskopisch die fortschreitende Bildung von 12 fest.

Präparativ gaschromatographisch isoliertes Zersetzungsprodukt 12 zeigte im Massenspektrum einen Molekülpeak 168 e/m; 12 besaß im Vergleich mit 11 folgende ^1H -NMR-Signale (CDCl_3 , i-TMS; δ -Werte):



2.4.4. Behandlung von 1,2 : 3,4-cis-Diepoxy-p-menthan und Ascaridol mit Natriumazid

Da Epoxide vom Typ 12 und Endoperoxide vom Typ 11 von Azidionen eventuell nucleophil angegriffen werden können, wurde ein Lösungsgemisch von 11 und 12, das man durch Langzeitbelichtung (etwa 24 Stunden) aus einer photosensibilisierten Oxygenierung von 10 erhalten hatte, in wäßrig-methanolischer Lösung 29 Stunden bei 296 K mit Natriumazid digeriert.



Nach Aufarbeitung der Lösung konnten die Verbindungen 13 bis 16 gaschromatographisch nicht entdeckt werden (50 m Polypropylenglykol-Glaskapillarsäure, GC Nr. 275 a, b, 318). Die Verbindungen 13 bis 16 sind also keine Folgeprodukte einer Reaktion von 12 mit Azidionen nach Gl. (42) oder/und einer Reaktion von 11 mit Azidionen.

2.5. Elektrolyse von Natriumazid in Gegenwart von α -Terpinen und Sauerstoff

Elektrolysierte man in ungeteilter Zelle (2,6 V, 50 mA; 293 K) 3,25 g Natriumazid (0,25 mol/l) in 193 ml sauerstoffgesättigtem Methanol, so erhielt man in Gegenwart von 6,81 g α -Terpinen (0,25 mol/l) nach 23,0 Stunden ein Produktgemisch von 5,6 g. Unter Berücksichtigung des Lösungsmittelanteils in diesem Produktgemisch betrug die Stromausbeute bezogen auf die p-Menthen-Derivate etwa 47 % (siehe experimenteller Teil 5.3, S. 171).

Das Infrarotspektrum dieses Öls zeigte auffallende OH- und Azid-Banden bei 3430 cm^{-1} und 2120 cm^{-1} , außerdem bei 1670 cm^{-1} die Valenzschwingungen von isolierten $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen.

Führte man die Elektrolyse in stickstoffgesättigter, wässrig-methanolischer Lösung durch, so wies das Produktgemisch im Infrarotbereich zwar eine kräftige Absorption einer Azidgruppe bei 2080 cm^{-1} auf, jedoch fehlte die OH-Valenzschwingung völlig.

Wiederum taucht, wie in entsprechenden Elektrolyseversuchen mit TME schon gezeigt (siehe S. 69, 70), die Alkoholfunktion im Produktgemisch nur auf, wenn $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ in die Lösung eingeleitet wird. Wie dadurch erneut bestätigt wird, spielt eine anodische Oxidation von Hydroxylionen für die Produktbildung folglich keine Rolle.

In ungeteilter Elektrolysezelle entstehen durch Reduktion der Hydroperoxide an der Kathode die entsprechenden Alkohole, ganz in Analogie zu den Elektrolyseversuchen mit TME, bei denen 3 ebenfalls kathodisch zu 4 reduziert wird.

2.5.1. Analytische Gaschromatographie

Die Elektrolyse von Natriumazid mit α -Terpinen in sauerstoffgesättigter, methanolischer Lösung ergab ein Produktgemisch, dessen Gaschromatogramm bei Verwendung einer 50 m Polypropylenglykol-Glaskapillarsäule vier Hauptpeaks zeigte, welche die gleichen Retentionszeiten besitzen wie jene, die man aus dem Produktgemisch der Photooxygenierung erhielt.

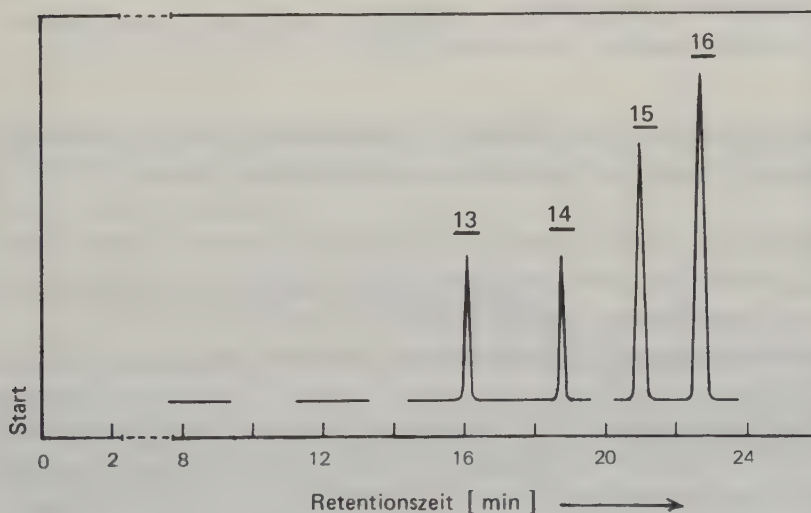


Abb. 8 Gaschromatogramm (GC Nr. 324) der Produkte einer Elektrolyse (Leitsalz Natriumazid; Anwesenheit von α -Terpinen und Sauerstoff)

Durch gemeinsames Einspritzen der beiden Produktgemische aus Elektrolyse und Photooxygenierung ließ sich die Identität der Produktpeaks 13 bis 16 beweisen (vergleiche Tab. 6 und 7).

Tab. 7 Retentionszeiten (50 m PPG-Glaskapillarsäure, GC Nr. 324) und Anteile der Elektrolyseprodukte

Produkt	Retentionszeit [min]	Säulentemp. [K]	Produktanteil ^a [%]
Peak <u>13</u>	16.1	403	9
Peak <u>14</u>	18.8	403	10
Peak <u>15</u>	21.0	403	23
Peak <u>16</u>	22.7	403	39
Nebenprodukte ^b	verschieden	403	19

^a Flächenfaktoren näherungsweise 1.0 gesetzt.

^b Mehr als 10 Peaks (alle Produktanteile < 4 %).

Die Verbindungen 13 bis 16 stellen nach Tab. 7 über 80 % der gesamten Produktmenge; die restlichen 19 % setzen sich aus mehr als 10 Nebenprodukten zusammen.

Vergleicht man die relativen Peakflächen der Elektrolyse- und Photooxidationsprodukte 13 bis 16, so stellt man eine Gleichverteilung der Verbindungen für die beiden voneinander völlig verschiedenen Darstellungsverfahren fest (Tab. 8) *.

Diese Tatsache besitzt weitreichende mechanistische Konsequenzen (siehe 2.7., S. 111).

Wenn ein Photooxygenierungs-Ansatz ohne Sulfit-Reduktion gaschromatographisch analysiert wird, so finden sich neben 11 und 12 bereits die Peaks 13 bis 16. Ebenso wie bei TME-Versuchen (vergleiche Tab. 5, S. 52) wird offenbar ein Teil der Azidohydroperoxide unter den Reaktionsbedingungen zu den Azidoalkoholen reduziert (siehe dazu 4. ANHANG, S. 135).

* Zu gleichen gaschromatographischen Resultaten gelangte G. SCHADE am MPI in Mülheim/Ruhr.

Tab. 8 Relative Produktanteile von Peak 13 bis 16 ^a (Summe der Peakflächen von Peak 13 bis 16 gleich 100% gesetzt, GC Nr. 324, 267')

Produkt	Elektrolyse	Photooxygenierung	
	(GC Nr. 324)	dest. Produktge- misch (GC Nr. 324)	nach Red. mit Sulfit (GC Nr. 267')
	[%]	[%]	[%]
Peak <u>13</u>	12	12	11
Peak <u>14</u>	12	13	14
Peak <u>15</u>	28	28	29
Peak <u>16</u>	48	47	46

^a Flächenfaktoren näherungsweise 1,0 gesetzt.

Im Unterschied zur Photooxygenierung wird bei Elektrolyseversuchen weder Ascaridol (11) noch das Diepoxid 12 gebildet. Offensichtlich wird in den Elektrolyseversuchen kein Singulett-Sauerstoff erzeugt.

2.5.2. Ausschluß von Ascaridol als Elektrolyseprodukt

Die gaschromatographische Nachweisgrenze von Ascaridol (11) lag mit dem zur Verfügung stehenden Gerät bei 0.36 Gew.-% (GC Nr. 269). Das als Sonde für Singulett-Sauerstoff geltende 11 konnte bis zu dieser Erfassungsgrenze im Produktgemisch der Elektrolyse ausgeschlossen werden.

Auch die Bildung von 11 als Zwischenprodukt spielt im Reaktionsablauf der Elektrolyse keine Rolle. Zwei vergleichende Versuche führten zu dieser Aussage:

- 1) Elektrolysierte man eine sauerstoffgesättigte, methanolische Natriumazidlösung in Gegenwart von Ascaridol bei 293 K, so wurde 11 nach 28 Stunden unverändert wiedergewonnen. Das ¹H-NMR-Spektrum des isolierten 'Produktes' zeigte die Resonanzstellen von 11 ohne zusätzliche Signale. Gaschromatographisch ließ sich

lediglich in geringem Ausmaß ein einziges neues Produkt feststellen. Es besaß eine größere Retentionszeit als die Elektrolyseprodukte Peak 13 bis 16.

- 2) Wurde zu einem üblichen Elektrolyseversuch mit Natriumazid, α -Terpinen und Sauerstoff, Ascaridol (11) zugesetzt, so blieb auch hier 11 unzersetzt über die Elektrolysedauer von 25 Stunden erhalten.

Der Ausschluß von 11 als Elektrolyseprodukt oder -Zwischenstufe schließt aber gleichzeitig auch die Beteiligung von Singulett-Sauerstoff am Mechanismus der elektrochemischen Reaktionen aus (in Gegenwart von α -Terpinen (10) würde sehr rasche Reaktion mit $O_2(^1A_g)$ zu 11 erfolgen).

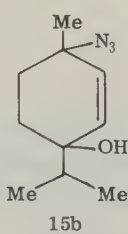
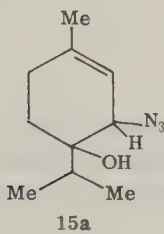
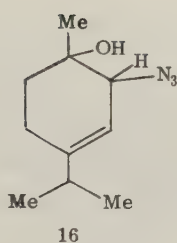
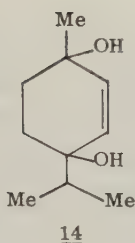
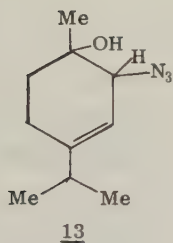
Bei der Diskussion über die kathodische Superoxidanion-Bildung wird später noch einmal auf die mögliche Beteiligung von Singulett-Sauerstoff am Elektrolysemechanismus eingegangen; man gelangt dabei zu keinem widersprüchlichen Ergebnis (2.7.1, S. 117).

2.6. Produkte der Photooxygenierungs- und Elektrolyseversuche in Gegenwart von α -Terpinen und Natriumazid

Bei den Elektrolyseversuchen wird also weder Ascaridol (11) noch Diepoxid 12 im Produktgemisch gefunden. Eine Beteiligung von $O_2(^1A_g)$ an der Bildung von Peak 13 bis 16 ist mit dieser Darstellungsmethode ausgeschlossen.

Aus der gleichen relativen Produktverteilung von Peak 13 bis 16 in Photooxygenierungs- und Elektrolyseversuchen folgt ferner, daß auch bei photosensibilisierter Oxygenierung von 10 in Gegenwart von Natriumazid Singulett-Sauerstoff nicht direkt an der Entstehung von Peak 13 bis 16 beteiligt sein kann.

Wie im folgenden dargelegt wird, ergeben sich für die den Peaks 13 bis 16 entsprechenden Produkte nachstehende Strukturen:



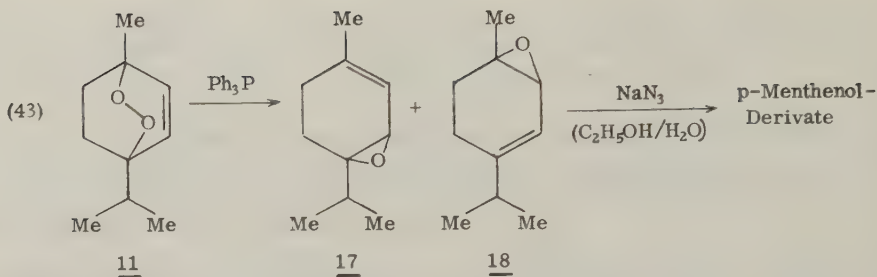
Die Verbindungen 13 und 16 stellen Konfigurationsisomere dar; Peak 15 besteht aus den beiden Verbindungen 15a und 15b.

2.6.1. Die Auftrennung der Produkte

Zusammen mit G. SCHADE am MPI in Mülheim/Ruhr gelang die destillative Auftrennung des Produktgemisches aus Photooxygenierungsversuchen. In Verbindung mit präparativer Gaschromatographie wurde neben Ascaridol (11) das Diepoxid 12, sowie die Verbindungen Peak 13 und 16 in analysenreiner Form erhalten.

Die in München durchgeführte fraktionierte Destillation der Elektrolyseprodukte über eine Spaltrohrkolonne führte lediglich zu angereicherten Fraktionen von Peak 13 und Peak 16. Immerhin war hiermit eine spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen und ein Vergleich mit den analysenreinen Produkten möglich.

Peak 14 und 15 isolierte G. SCHADE aus einem Gemisch von (Azido-)p-Menthenolen, welches aus Ascaridol (11) nach Reduktion mit Triphenylphosphin (Lit. 169) und anschließender Umsetzung mit Natriumazid in wäßrig-äthanolischer Lösung erhalten wurde.



Dabei entstehen hauptsächlich die Verbindungen Peak 15 (60%), Peak 14 (24%) und Peak 16 (15%). Durch Kombination einer Spaltrohrdestillation mit präparativer Gaschromatographie sind diese aus dem Gemisch einzeln zu isolieren.

2.6.2. Strukturaufklärung der Produkte

Die am MPI in Mülheim/Ruhr angefertigten Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen* ergeben für die Verbindungen Peak 13, 15 und 16 eine Summenformel von $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ und für Peak 14 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (siehe experimenteller Teil 2.7, S. 152 und 4.2, S. 166). Jedes Produkt enthält im Infrarotbereich eine starke OH-Absorptionsbande und bis auf Peak 14 außerdem eine kräftige Azidbande; hinzu kommt die Absorption der Valenzschwingung von C=C-Doppelbindungen (schwankend zwischen 1660 und 1745 cm^{-1} für die vier Peaks).

Es handelt sich also bei der Verbindung 14 um ein p-Menthen-diol, bei den übrigen Verbindungen um Azido-p-menthenole. Zur Aufklärung der Positionen der OH- und Azid-Gruppen in den einzelnen Verbindungen wurde die Kernresonanz-Spektroskopie herangezogen.

Die ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie erlaubt durch die Lage der Signale, das Aufspaltungsmuster und die Intensitäten das Kohlenstoffgerüst der Verbindungen Peak 13 bis 16 direkt zu studieren. Neben den 'normalen' Spektren erleichtern die durch Breitband- oder Rausch-Entkopplung erhaltenen Spektren die Analyse. Die Spektren werden durch das CAT-Verfahren (Computer Averaged Transitions) unter Herausmittlung des Rauschens nach einer Mittelwertrechnung erhalten (Lit. 170).

* Mit Hilfe von Massenspektren.

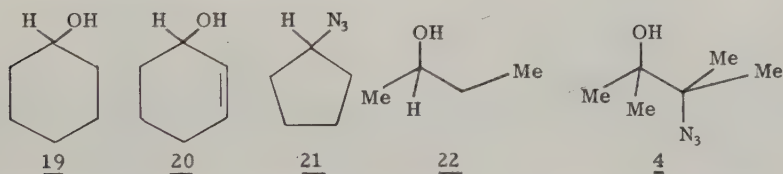
Lanthaniden-induzierte Verschiebung (LIS) der ^1H -Kernresonanz-Signale läßt sich zur Strukturanalyse organischer Moleküle mit Erfolg anwenden, sofern die Verbindungen eine Lewis-Basen-funktionelle Gruppe, beispielsweise eine Hydroxylgruppe, besitzen (Lit. 171). Nach HINCKLEY verhält sich die LIS für Tris-dipivalo-methanato-Europium(III) ($\text{Eu}(\text{DPM})_3$) umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Abstandes eines Protons vom Europiumatom (Lit. 171 a).

$$(44) \quad \Delta\delta \sim \frac{1}{R^3}$$

Andere Autoren erhalten eine andere Proportionalität (Lit. 172)

$$(45) \quad \Delta\delta \sim \frac{1}{R^2}$$

Während Hydroxylgruppen von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ stark komplexiert werden, trifft dies für Azidgruppen wie später mit 21 gezeigt wird (vergleiche Abb. 21, S. 99) nicht zu. Die Stellung der Substituenten am p-Menthenring kann folglich durch die LIS, speziell mit $\text{Eu}(\text{DPM})_3$, ermittelt werden. Hierzu wird die Protonen-Resonanzverschiebung einer Reihe bekannter Verbindungen verfolgt:



Trägt man die chemische Verschiebung eines Protonensignals gegen das molare Verhältnis von $[\text{Eu}(\text{DPM})_3] : [\text{Substrat}]$ in einem Schaubild auf, so ergeben sich innerhalb gewisser Grenzen des molaren Verhältnisses Geraden. Die Steigungen der Geraden für die Protonenverschiebungen nehmen mit dem Abstand zugehöriger Protonen zum Europiumatom entsprechend Gl. (44) oder (45) ab. Eine strukturelle Zuordnung eines betrachteten Protons ist bei Vergleich der Geradensteigungen also möglich (Lit. 171, 172).

Die Multiplizität von OH-Protonensignalen gestattet eine Klassifizierung von Alkoholen (Lit. 173). Primäre und sekundäre Alkohole können vicinale Kopplungen eingehen, sofern der OH-Protonenaustausch durch Säure- oder Basen-Verunreinigungen nicht kata-

lysiert wird (Lit. 174). Tertiäre Alkohole liefern stets ein Singulett-Signal. Arbeitet man in einem sorgfältig gereinigten Lösungsmittel, welches durch eine kräftige H-Brückenbindung den Hydroxylprotonen-Austausch zusätzlich verhindert, so kann die Aufspaltung der OH-Protonen gut beobachtet werden. Dimethylsulfoxid bzw. dessen deuterierte Form eignet sich hierzu besonders gut (Lit. 173 a).

Alkohole werden durch Zugabe von D₂O deuteriert (Lit. 175). Auf diese Weise kann man Gewißheit über Hydroxyl-Protonensignale erhalten; sie verschwinden mit zunehmendem Deuteriumaustausch, und dafür erscheint das Signal von HOD bei etwa 4.6 ppm.

2.6.2.1. ¹H-Kernresonanzspektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei 60 MHz zumeist in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Spektren der Verbindungen Peak 13 bis 16 sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

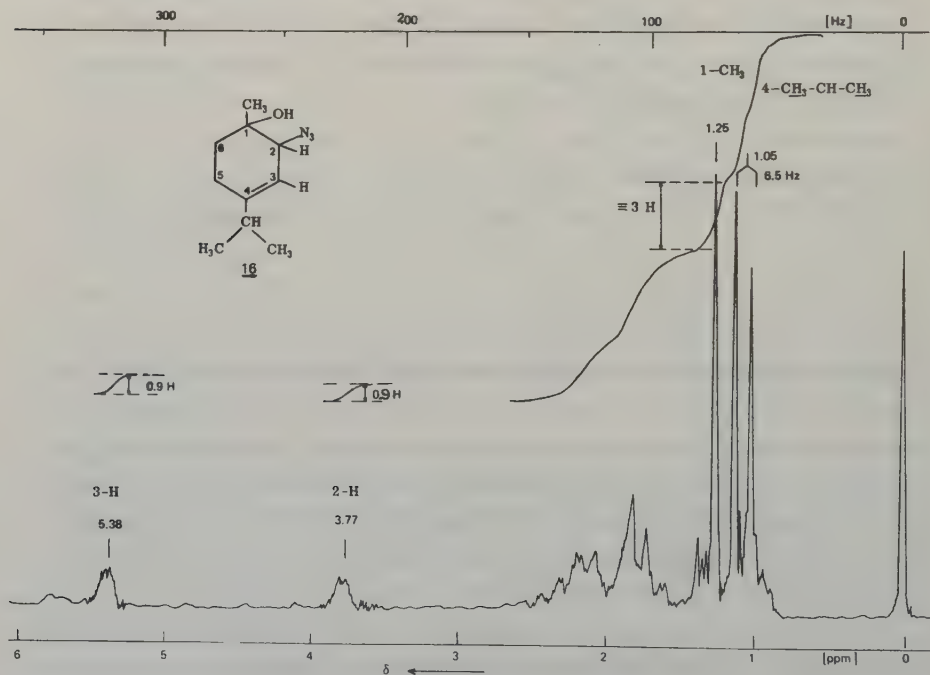


Abb. 9 ¹H-Kernresonanzspektrum (Nr. Hai 254) von Verbindung Peak 16 (CDCl₃, i-TMS)

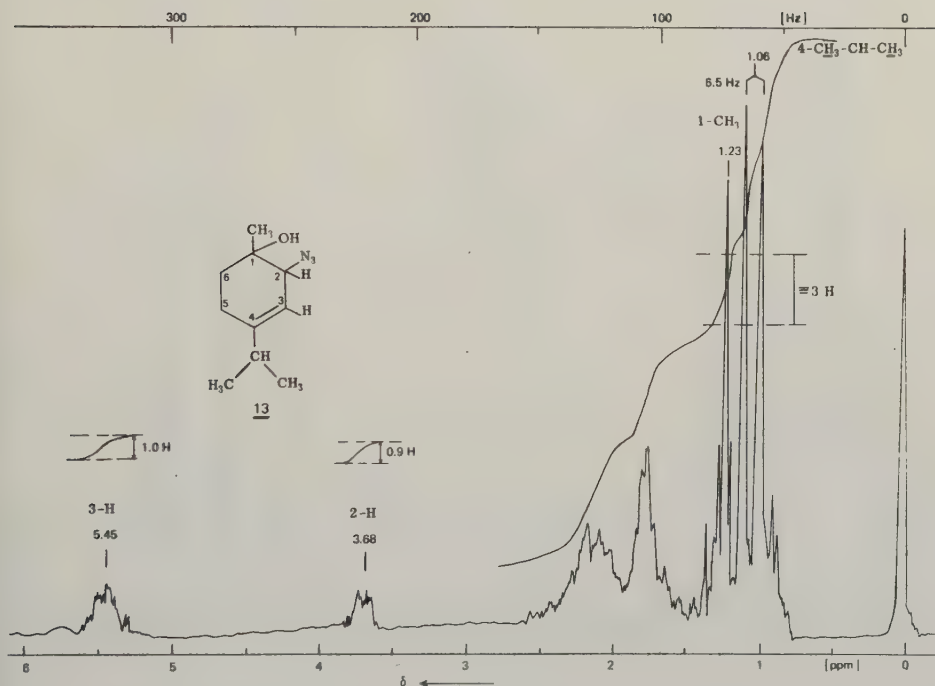


Abb. 10 ¹H-Kernresonanzspektrum (Nr. Hai 244) von Verbindung Peak 13,
(CDCl₃, i-TMS)

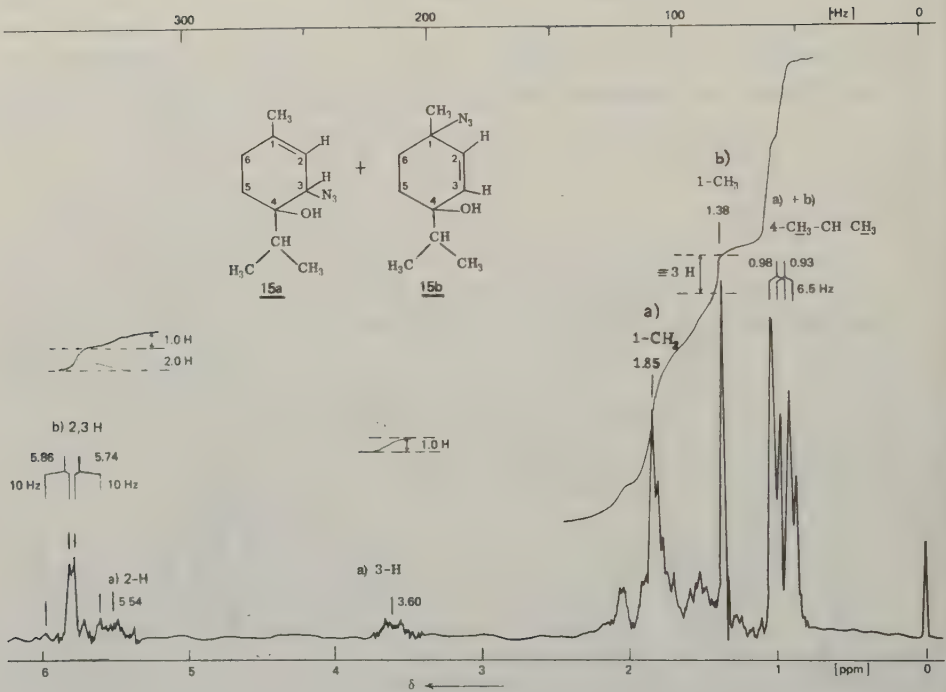


Abb. 11 ^1H -Kernresonanzspektrum (Nr. Hai 295) von den Verbindungen Peak **15a** und **15b** (CDCl₃, i-TMS)

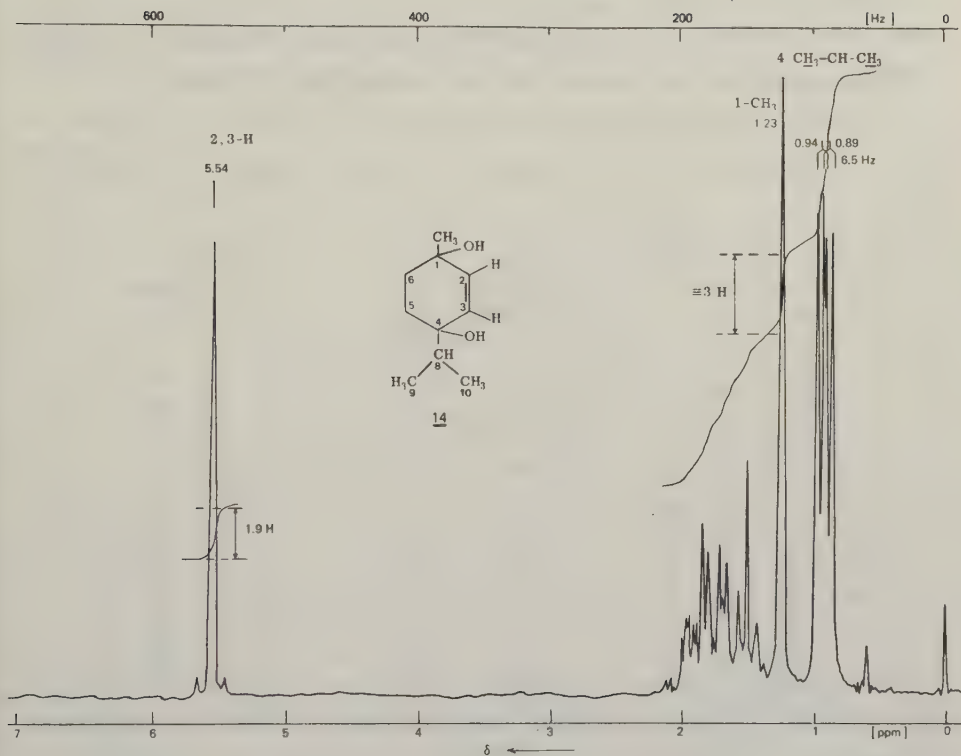


Abb. 12 ^1H -Kernresonanzspektrum von Verbindung Peak 14

(D_3COD , i -TMS, HA-100 (1 ppm $\hat{=}$ 100 Hz)) *

Die aus Photooxygenierungs- und Elektrolyseversuchen isolierten Verbindungen Peak 13 und 16 stimmen in ihren entsprechenden ^1H -Kernresonanzspektren überein.

2.6.2.2. ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden in DCCl_3 als Lösungsmittel bei 22.63 MHz aufgenommen. Eine Zuordnung der Signale der p-Menthen-Derivate wird insbesondere durch die ent-

* Spektrum vom MPI in Mühlheim/Ruhr, Archiv-Nr. 16467.

koppelten Spektren erleichtert.

Für Peak 16 erhielt man nach 876 Durchläufen mit Breitbandentkopplung das Spektrum Abb. 13.

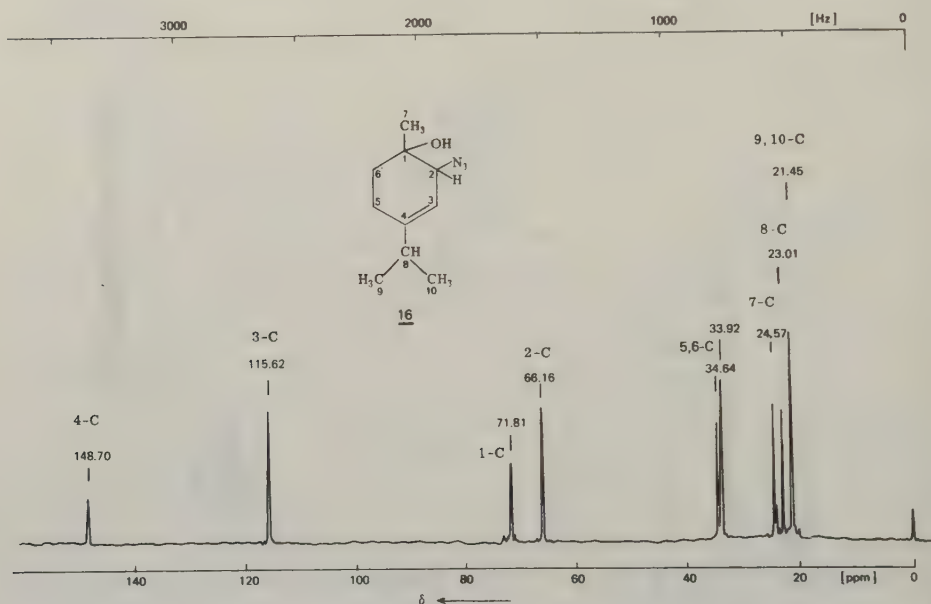


Abb. 13 ^{13}C -Kernresonanzspektrum von Peak 16 mit Breitband-Entkopplung (Nr. Hai 296)

Das Signal von C-10 und C-9 wird bei höchster Feldstärke erwartet (Lit. 170; mit Informationen des ^1H -NMR-Spektrums Abb. 9, S. 89); bei nur wenig niedrigerer Feldstärke sollten die Signale von C-8 und C-7 erscheinen.

Die durch Spaltrohrdestillation gewonnene Verbindung Peak 16 besitzt, nach ihrem Infrarotspektrum zu urteilen, eine Azid- und OH-Gruppe; außerdem tritt die Valenzschwingung einer isolierten $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung auf.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erwartet man die Resonanzstelle der olefinischen Doppelbindung bei niedrigstem Feld. Die durch OH- bzw. Azidgruppe substituierten Kohlenstoff-

atome sollten sich zu höherer Feldstärke hin anschließen, wobei das C-Atom mit der Azidgruppe dem inneren Standard TMS näherstehen dürfte (Lit. 170).

Das nicht entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 14), das nach 2340 Durchläufen erhalten wurde, gibt die Kopplung der Kohlenstoffatome mit direkt gebundenen Protonen wieder.

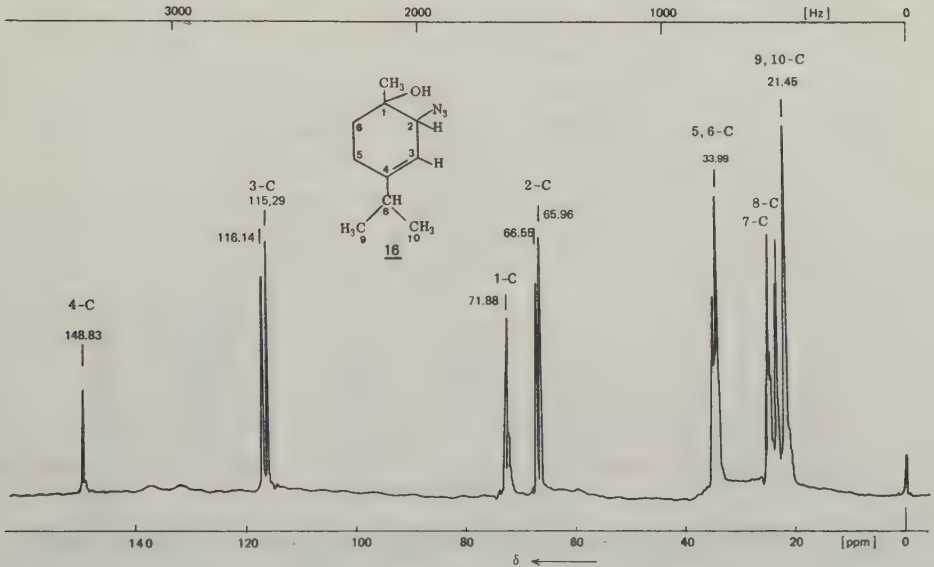


Abb. 14 ^{13}C -Kernresonanzspektrum von Peak 16 (Nr. Hai 297)

Das Spektrum führt zu drei bemerkenswerten Aussagen (vergleiche Lit. 176):

- 1) Nur ein olefinisches Kohlenstoffatom (bei δ 115,6 ppm) ist direkt mit einem Proton verbunden; das zweite olefinische Kohlenstoffatom (δ 148,7 ppm) muß demnach mit zwei aliphatischen Resten verbunden sein.
- 2) Das Kohlenstoffatom, an dem die Azidgruppe erwartet wird (bei δ 66,2 ppm), ist ein sekundäres C-Atom; das C-Atom zeigt ein durch Kopplung mit einem Proton zum Doublett aufgespaltenes Signal.
- 3) Die OH-Gruppe sitzt an einem tertiären Kohlenstoffatom (bei δ 71,88 ppm); das Signal spaltet nicht auf.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Peak 15a und 15b mit Breitband-Entkopplung und 1075 Durchläufen ist in Abb. 15 wiedergegeben.

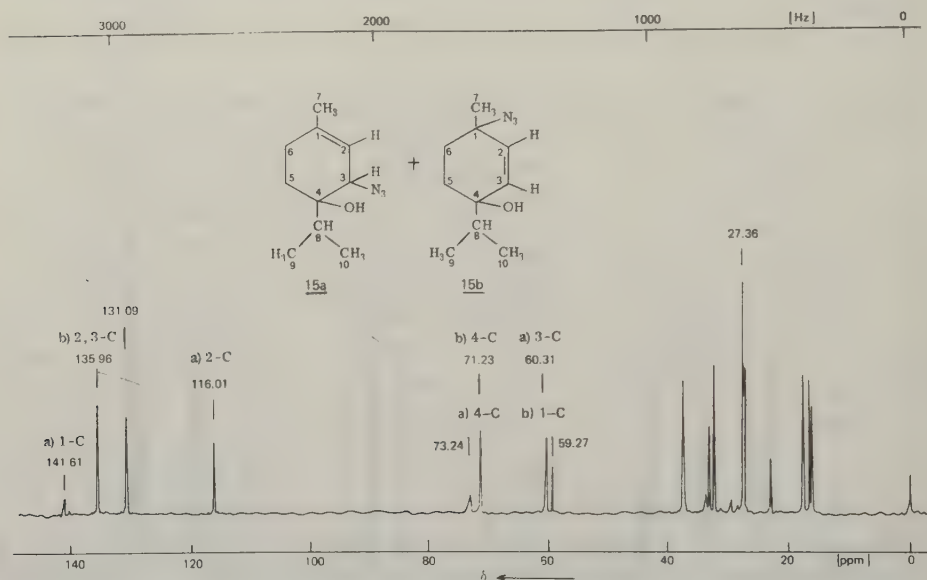


Abb. 15 ^{13}C -Kernresonanzspektrum von Peak 15a und 15b mit Breitband-Entkopplung (Nr. Hai 298)

Das nicht entkoppelte ^{13}C -Kernresonanzspektrum von Peak 15a und 15b (2295 Durchläufe folgt in Abb. 16.

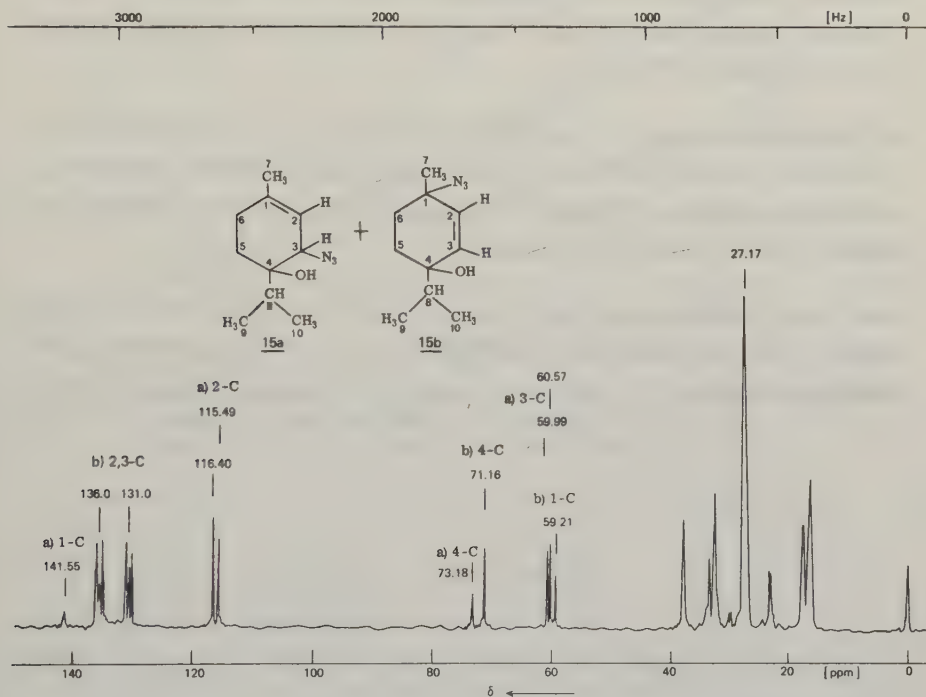


Abb. 16 ^{13}C -Kernresonanzspektrum von Peak 15a und 15b (Nr. Hai 299)

Die Abbn. 15 und 16 weisen daraufhin, daß sich mehr als ein p-Menthen-Derivat unter Peak 15 verbirgt, was in Einklang mit den Ergebnissen der ^1H -NMR-Untersuchungen steht (siehe Abb. 11).

Auf eine Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren von Peak 13 und 14 wurde verzichtet, da die Struktur des Diols 14 eindeutig aus dem ^1H -NMR- und Infrarot-Spektrum (zuzüglich Analyse und Molekulargewichtsbestimmung) hervorging, während von dem Azidoalkohol 13 nicht genügend Material für ein ^{13}C -NMR-Spektrum zur Verfügung stand.

2.6.2.3. Europium(III)-Komplex-induzierte Verschiebung der
¹H-Kernresonanzsignale *

Als molare Verhältnisse von $[\text{Eu}(\text{DPM})_3]$: $[\text{Substrat}]$ wurden die Werte 0.1, 0.2 und 0.3 gewählt. Die Spektren-Aufnahme erfolgte bei einer Frequenz von 60 MHz in DCCl_3 mit TMS als internem Standard.

Die Signalverschiebungen der Vergleichsverbindungen 4, 19, 20, 21 und 22 durch den Europium(III)-Komplex $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ werden gegen das molare Verhältnis aufgetragen; man erhält Geraden deren Steigungen mit dem Abstand zugehöriger Protonen zum Europiumatom nach Gl. (44) oder (45) abnehmen (Lit. 171, 172).

Peak 15 und 16 unterwirft man ebenfalls einer Analyse durch Pseudo-Kontaktverschiebung (Lit. 177). Man gewinnt dadurch insbesondere weitere Informationen über die Stellung der OH-Gruppen.

* Herrn A. Weiß danke ich für die Einführung in die Praxis der NMR-Spektroskopie.

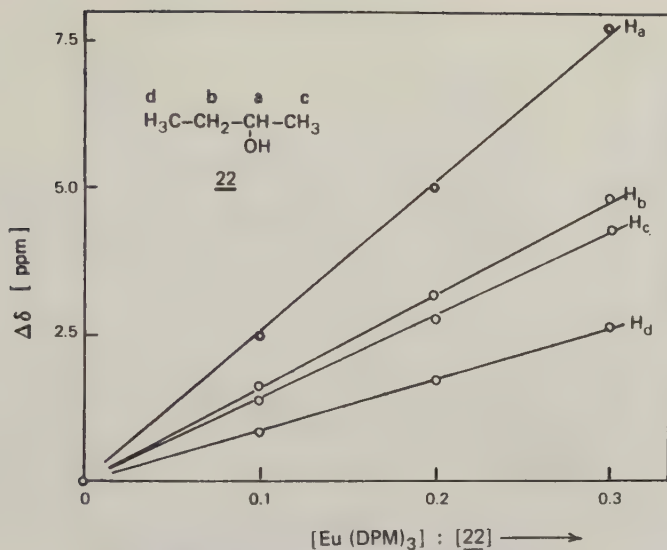


Abb. 17 Ausgleichsgeraden der chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale in Abhängigkeit von [Eu(DPM)₃] : [Substrat]; n-Butanol-(2) (22) als Substrat (vgl. Tab. 9 und 20)

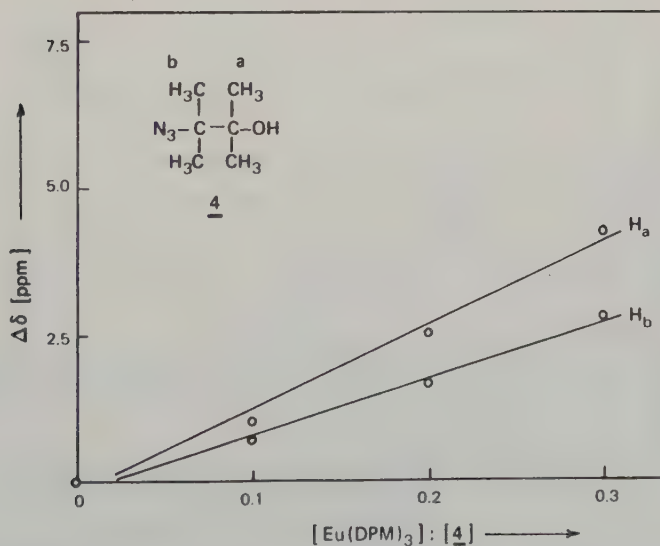


Abb. 18 Ausgleichsgeraden der chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale in Abhängigkeit von [Eu(DPM)₃] : [Substrat]; 3-Azido-2,3-dimethylbutanol-(2) (4) als Substrat (vgl. Tab. 10 und 21)

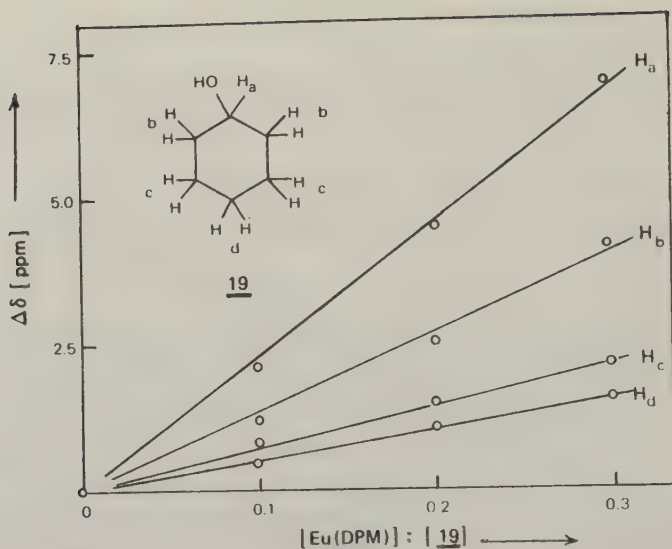


Abb. 19 Ausgleichsgeraden der chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale in Abhängigkeit von [Eu(DPM)₃] : [Substrat]; Cyclohexanol (19) als Substrat (vgl. Tab. 11 und 22)

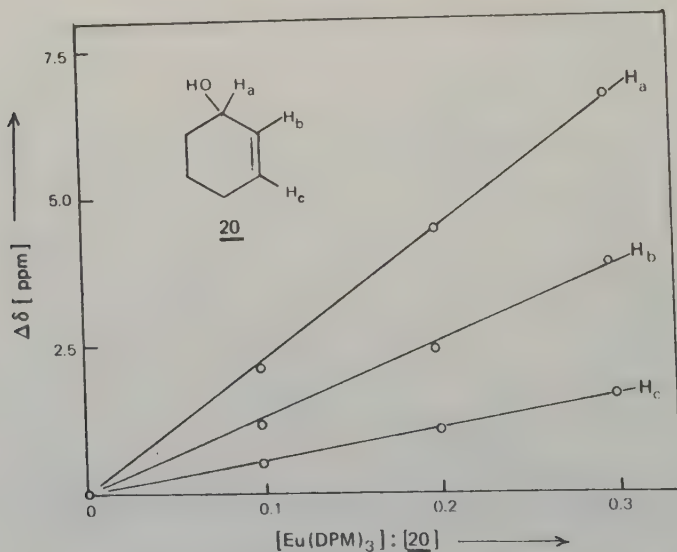


Abb. 20 Ausgleichsgeraden der chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale in Abhängigkeit von [Eu(DPM)₃] : [Substrat]; 2-Cyclohexen-1-ol (20) als Substrat (vgl. Tab. 12 und 23)

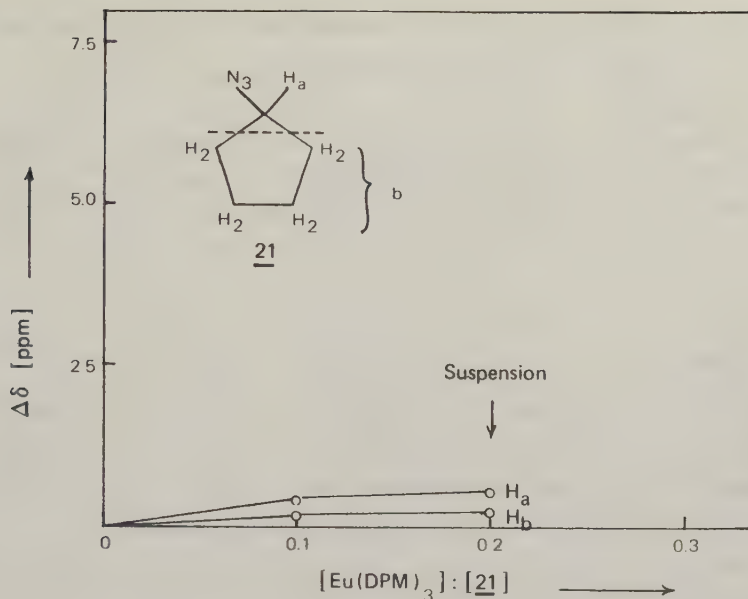


Abb. 21 Chemische Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale in Abhängigkeit von
[Eu(DPM)₃] : [Substrat];
Cyclopentylazid (21) als Substrat (vgl. Tab. 13 und Tab. 24)

Die Lösung von 21 in deuteriertem Chloroform erreicht rasch einen Sättigungsgrad. Berechnungen von Ausgleichsgeraden für die chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale sind aus experimentellen Gründen in diesem Falle nicht sinnvoll, vielmehr werden lediglich maximale Anfangssteigungen der Geraden zum Vergleich festgehalten.

Die Geraden von Abb. 17 bis 20 stellen Ausgleichsgeraden dar, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet worden sind (Lit. 178). Für die Steigungen gilt:

$$(46) \quad \tan \varphi = \frac{\Delta \delta}{[\text{Eu(DPM)}_3] : [\text{Substrat}]}$$

Die $\Delta \delta$ -Werte, Steigungen und Korrelationsfaktoren sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

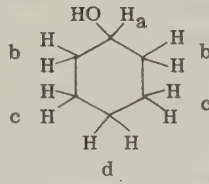
Tab. 9 $\Delta\delta$ -Werte, Steigungen und Korrelationsfaktoren für die Ausgleichsgeraden von n-Butanol-(2) (22) nach Tab. 20 und Abb. 17

<u>22</u>	d b a c H₃C-CH₂-CH-CH₃ OH	$\Delta\delta$ -Werte [ppm]				Steigung tan φ	Korrelations- faktor
		für [Eu(DPM) ₃] : [<u>22</u>] =					
		0.0	0.1	0.2	0.3		
	H _a	0.0	2.5	5.03	7.8	25.9	0.99969
	H _b	0.0	1.6	3.2	4.9	16.3	0.99989
	H _c	0.0	1.37	2.78	4.35	14.5	0.99949
	H _d	0.0	0.83	1.73	2.68	8.9	0.99955

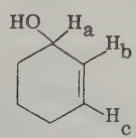
Tab. 10 $\Delta\delta$ -Werte, Steigungen und Korrelationsfaktoren für die Ausgleichsgeraden von 3-Azido-2,3-dimethylbutanol-(2) (4) nach Tab. 21 und Abb. 18

4	$ \begin{array}{c} \text{b} \qquad \qquad \text{a} \\ \text{H}_3\text{C} \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \quad \\ \text{N}_3-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \qquad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \qquad \text{CH}_3 \end{array} $	$\Delta\delta$ -Werte [ppm]				Steigung tan φ	Korrelations- faktor
		für [Eu(DPM) ₃] : [<u>4</u>]					
		0.0	0.1	0.2	0.3		
	H _a	0.0	0.99	2.52	4.23	14.2	0.99334
	H _b	0.0	0.67	1.68	2.82	9.5	0.99366

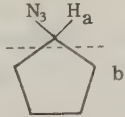
Tab. 11 $\Delta\delta$ -Werte, Steigungen und Korrelationsfaktoren für die Ausgleichsgeraden von Cyclohexanol (19) nach Tab. 22 und Abb. 19

<u>19</u>		$\Delta\delta$ -Werte [ppm] für $[\text{Eu}(\text{DPM})_3] : [\underline{19}] =$				Steigung $\tan \varphi$	Korrelations- faktor
		0.0	0.1	0.2	0.3		
	H_a	0.0	2.13	4.53	6.85	23.0	0.99971
	H_b	0.0	1.1	2.55	4.02	13.5	0.99783
	H_c	0.0	0.83	1.48	2.13	7.0	0.99804
	H_d	0.0	0.47	1.03	1.57	5.3	0.99934

Tab. 12 $\Delta\delta$ -Werte, Steigungen und Korrelationsfaktoren für die Ausgleichsgeraden von 2-Cyclohexen-1-ol (20) nach Tab. 23 und Abb. 20

<u>20</u>		$\Delta\delta$ -Werte [ppm]				Steigung $\tan \varphi$	Korrelations- faktor
		für $[\text{Eu}(\text{DPM})_3] : [\underline{20}] =$					
		0.0	0.1	0.2	0.3		
	H_a	0.0	2.13	4.35	6.69	22.3	0.99978
	H_b	0.0	1.16	2.47	3.81	12.7	0.99946
	H_c	0.0	0.52	1.05	1.61	5.4	0.99985

Tab. 13 $\Delta\delta$ -Werte und Steigungen der Geraden von Cyclopentylazid (21) nach Tab. 24 und Abb. 21

<u>21</u>		$\Delta\delta$ -Werte [ppm] für $[\text{Eu}(\text{DPM})_3] : [\text{21}] =$			Steigung $\tan \varphi$
		0.0	0.1	0.2 ^a	
	H _a	0.0	0.43	(0.55)	4.3
	H _b	0.0	0.17	(0.24)	1.7

^aEu(DPM)₃ und 21 nicht vollständig gelöst.

Wie aus Tab. 13 hervorgeht, wird die Azidgruppe von Eu(DPM)₃ nur schwach komplexiert.

Die chemische Verschiebung der Protonenresonanzen von Verbindung 16 führt zu Abb. 22.

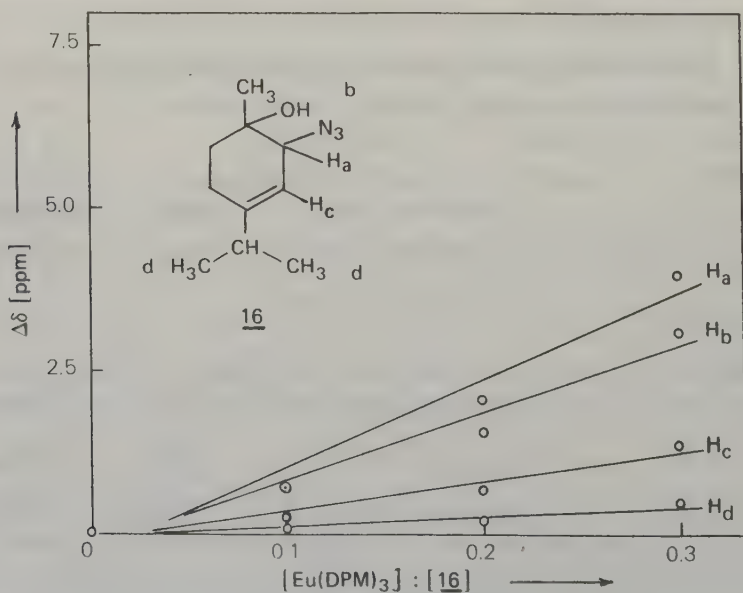
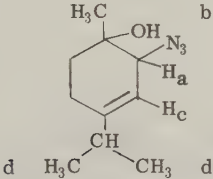


Abb. 22 Ausgleichsgeraden der chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale in Abhängigkeit von $[\text{Eu}(\text{DPM})_3] : [\text{Substrat}]$; Verbindung 16 als Substrat (vgl. Tab. 14 und Tab. 25)

Daraus folgen $\Delta\delta$ -Werte, Steigungen der Geraden und Korrelationsfaktoren nach Tab. 14.

Tab. 14 $\Delta\delta$ -Werte, Steigungen und Korrelationsfaktoren für die Ausgleichsgeraden von Verbindung 16 nach Tab. 25 und Abb. 22

<u>16</u>		$\Delta\delta$ -Werte [ppm] für $[\text{Eu}(\text{DPM})_3] : [\text{16}] =$				Steigung $\tan \varphi$	Korrelations- faktor
		0.0	0.1	0.2	0.3		
H_a		0.0	0.68	2.08	3.95	13.3	0.98026
H_b		0.0	0.68	1.58	3.13	10.3	0.98177
H_c		0.0	0.23	0.67	1.36	4.5	0.97504
H_d		0.0	0.075	0.217	0.45	1.5	0.97297

Eine sekundäre OH-Gruppe beispielsweise würde eine Ausgleichsgerade mit $\tan \varphi > 20$ für das α -ständige Proton erwarten lassen (Tab. 9, 11, 12). Da jedoch in Verbindung 16 nach Tab. 14 mit $\tan \varphi = 13.3$ die maximale Steigung einer Ausgleichsgeraden erreicht wird, muß man folgern, daß mit 16 ein tertiärer Alkohol vorliegt.

Die Stellung der Hydroxylgruppe am p-Menthengerüst wird klar durch die kräftige Verschiebung der Methylprotonen b in 1-Stellung. In Übereinstimmung mit den aus ^1H -NMR- (Abb. 9) und ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 13 und 14) erhaltenen Beobachtungen folgt für 16 die Struktur von 2-Azido-p-menth-3-en-1-ol (siehe S. 85).

Die chemische Verschiebung der Protonenresonanzstellen der Verbindungen von Peak 15 durch Komplexierung mit $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ wird in Abb. 23 (a) und (b) erfaßt.

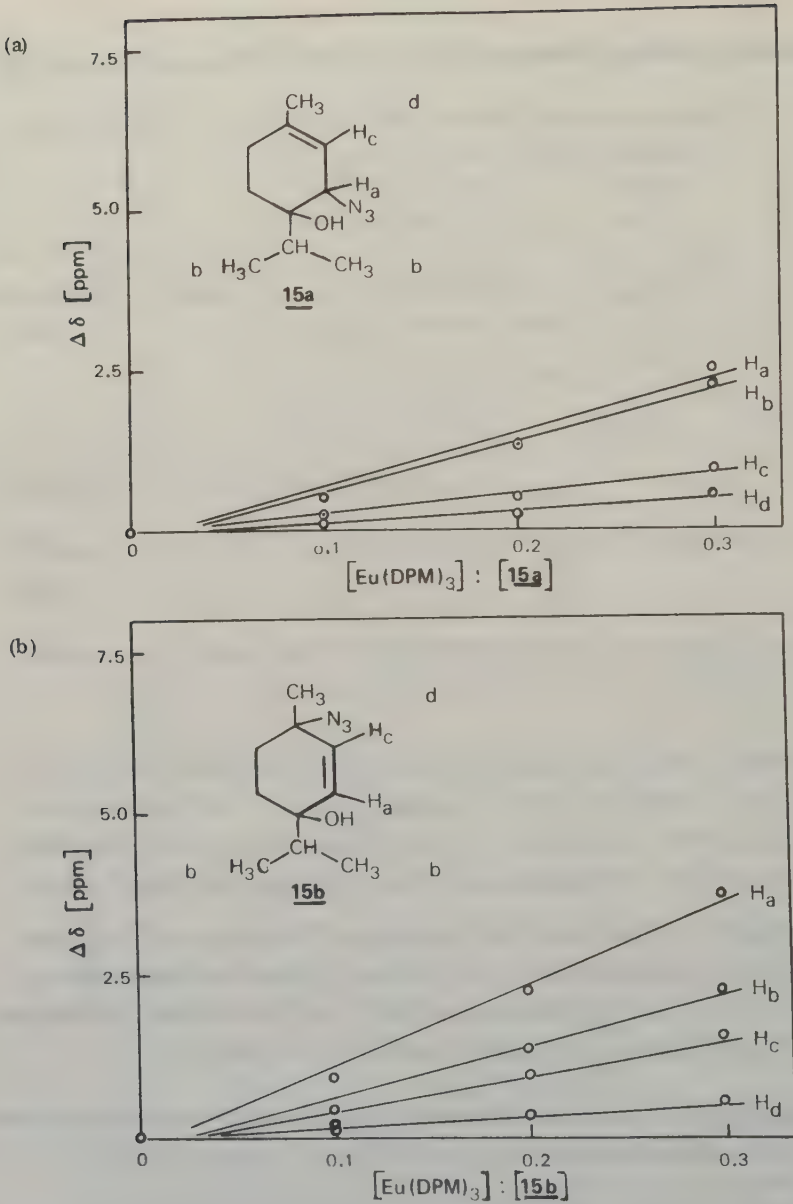
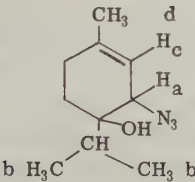


Abb. 23 Ausgleichsgeraden der chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale in Abhängigkeit von $[\text{Eu(DPM)}_3] : [\text{Substrat}]$; Peak 15 als Substrat (vgl. Tab. 15 und 26)

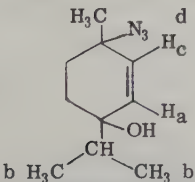
Hieraus folgen die $\Delta\delta$ -Werte, Steigungen und Korrelationsfaktoren für die Verbindungen 15a und 15b in Tab. 15.

Tab. 15 $\Delta\delta$ -Werte, Steigungen und Korrelationsfaktoren für die Ausgleichsgeraden von Verbindung 15a und 15b nach Tab. 26 und Abb. 23 (a) und (b)

(a)

<u>15a</u> 	$\Delta\delta$ -Werte [ppm]				Steigung	Korrelations- faktor
	für $[\text{Eu}(\text{DPM})_3] : [\text{15a}] =$				$\tan \varphi$	
	0,0	0,1	0,2	0,3		
H_a	0,0	0,52	1,33	2,46	8,2	0,98641
H_b	0,0	0,22	1,34	2,22	7,8	0,97245
H_c	0,0	0,22	0,53	0,93	3,1	0,99168
H_d	0,0	0,13	0,25	0,53	1,7	0,97666

(b)

<u>15b</u> 	$\Delta\delta$ -Werte [ppm]				Steigung	Korrelations- faktor
	für $[\text{Eu}(\text{DPM})_3] : [\text{15b}] =$				$\tan \varphi$	
	0,0	0,1	0,2	0,3		
H_a	0,0	0,92	2,23	3,72	12,5	0,99468
H_b	0,0	0,22	1,34	2,22	7,8	0,97245
H_c	0,0	0,42	0,93	1,55	5,2	0,99626
H_d	0,0	0,13	0,32	0,53	1,8	0,99474

Die Steigungen der Ausgleichsgeraden lassen nur tertiäre OH-Gruppen in beiden Verbindungen von Peak 15 zu. Verfolgt man die Signalverschiebungen der Methylgruppen in 1-Position der p-Menthenringe, so erhält man als Steigungen der Ausgleichsgeraden bei

$$\underline{15a} \quad \tan \varphi = 1.7,$$

bei

$$\underline{15b} \quad \tan \varphi = 1.8.$$

Daraus wird geschlossen, daß die OH-Gruppe in beiden Verbindungen nur in 4-Stellung lokalisiert sein kann.

Die Integration des ^1H -NMR-Spektrums von Verbindung 15a zeigt nur ein einziges olefinisches Proton an. Seine Signalverschiebung durch Komplexierung mit $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ ist relativ gering, die zugehörige Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt $\tan \varphi = 3.1$. Verbindung 15a besitzt nach den gesammelten Informationen die Konstitution von 3-Azido-p-menth-1-en-4-ol (siehe S. 85).

Zwei olefinische Protonen, die eine Kopplungskonstante von 10 Hz aufweisen, klären die Struktur des p-Menthenderivates 15b vollends auf (in Verbindung mit dem ^1H -NMR-Spektrum Abb. 11 und den ^{13}C -NMR-Spektren Abbn. 15 und 16). Es handelt sich um 1-Azido-p-menth-2-en-4-ol (siehe S. 85).

Am Modell der komplexierten Verbindungen 15a und 15b wird die Nähe der Isopropylgruppen (H_b) und die Ferne der Methylgruppen (H_d) zum Europiumatom deutlich. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden sind mit $\tan \varphi = 7.8$ für H_b (siehe Tab. 15) entsprechend hoch und für H_d mit $\tan \varphi = 1.7$ bzw. 1.8 (Tab. 15) dementsprechend klein.

2.6.2.4. Klassifizierung der Alkohole in DMSO- d_6

Die Multiplizität der ^1H -NMR-Signale von OH-Gruppen in Dimethylsulfoxid (DMSO) oder DMSO- d_6 hängt von der Anzahl α -ständiger Wasserstoffe ab (Lit. 173). So zeigt Methanol beispielsweise ein Quartett für das Hydroxylproton entsprechend der Regel

$$(2nI + 1) \quad \text{für } I = \frac{1}{2} \text{ (Kernspin) und}$$

$$n = 3 \text{ (Anzahl der koppelnden Zentren).}$$

Die Kopplungskonstante beträgt für 0.03 bis 3.00 molare Lösungen von Methanol 5.23 bis 5.16 Hz (Lit. 174), so daß man unter den üblichen spektroskopischen Bedingungen näherungsweise eine Kopplungskonstante von 5 Hz feststellt.

Der Schwerpunkt des Quartetts liegt bei δ 4.04 ppm. Die Aufspaltung bricht nach Zugabe weniger Tropfen Leitungswasser zusammen; der Hydroxylprotonen-Austausch wird durch katalytisch wirksame Salze im Leitungswasser beschleunigt und damit eine Linienverbreiterung der Signale erhalten.

Das OH-Protonen-Signal von Cyclohexenol 20 spaltet in DMSO- d_6 beispielsweise in ein Doublett auf; die Kopplungskonstante beträgt 5.5 Hz. Die Signale erscheinen bei δ 4.57 ppm bzw. 4.48 ppm, und sie verschwinden nach Zugabe von D_2O durch Deuteriumaustausch.

Sämtliche Verbindungen 13 bis 16 zeigen in DMSO- d_6 ausschließlich Signale von nicht aufgespaltenen, tertiären OH-Gruppen. Zur Überprüfung der Lösungsmittelreinheit wurde den Proben Methanol zugesetzt, wobei dessen erwartetes Aufspaltungsmuster jeweils auftrat.

Die erwähnten Singulett-Signale von 13 bis 16 werden den tertiären OH-Gruppen also berechtigtermaßen zugeordnet.

Die Singulett-OH-Resonanzen der Verbindungen liegen bei folgenden δ -Werten:

Verbindung	<u>13</u>	<u>15a</u>	<u>15b</u>	<u>16</u>
δ [ppm]	4.58	4.04	4.39	4.68

Die gemeinsamen Informationen der Kernresonanz-spektroskopischen Untersuchungen führen zu den auf S. 85 wiedergegebenen Strukturen der sowohl durch photosensibilisierte Oxygenierungen als auch durch Elektrolyse-Versuche im gleichen relativen Verhältnis hergestellten p-Menthen-Produkte 13 bis 16.

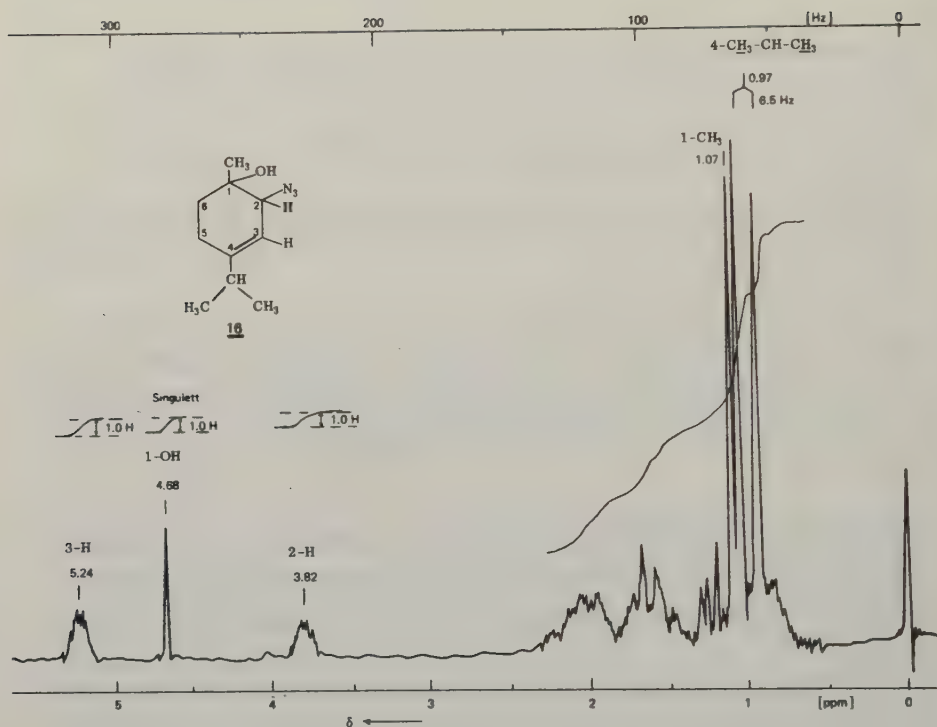


Abb. 24 ¹H-NMR-Spektrum von **16** in DMSO-d₆ (Nr. Hai 102; i-TMS);
zur Klassifizierung des Alkohols

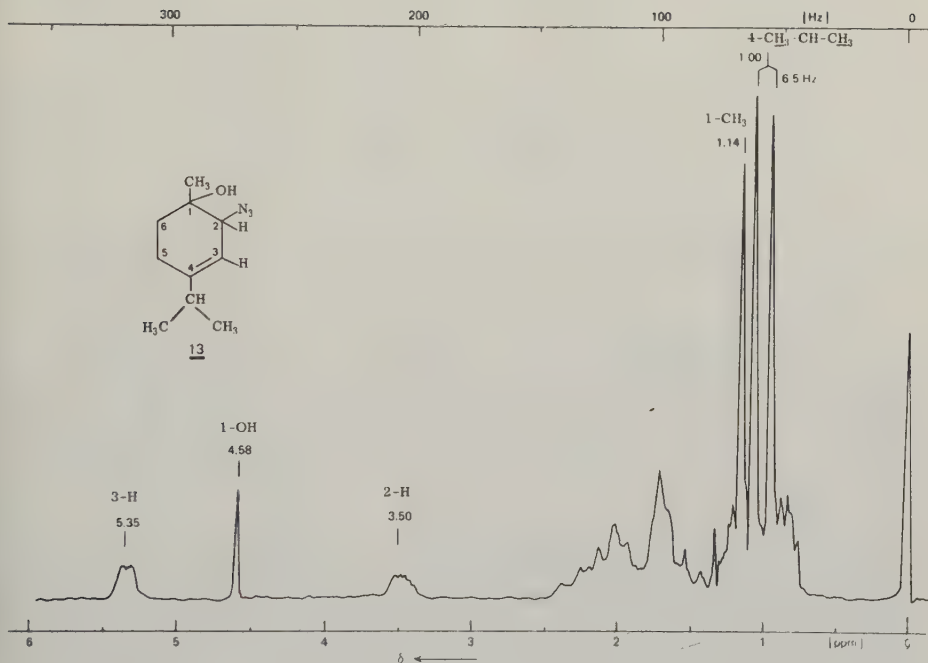


Abb. 25 ^1H -NMR-Spektrum von **13** in $\text{DMSO}-d_6$ (Nr. Hai 245'a; i-TMS);
zur Klassifizierung des Alkohols

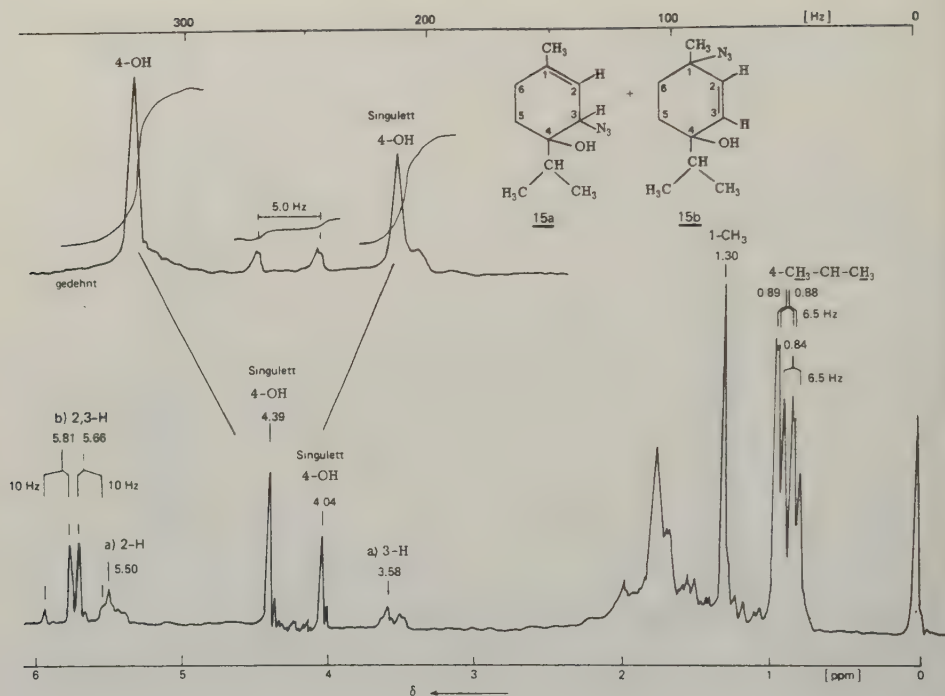


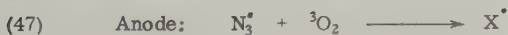
Abb. 26 ^1H -NMR-Spektrum von **15a** und **15b** in $\text{DMSO}-d_6$ (Nr. Hai 145; i-TMS); zur Klassifizierung der Alkohole

2.7. Zusammenfassende mechanistische Diskussion

Das gleiche relative Verhältnis der Produkte 13, 14, 15 und 16 sowohl bei den Photo-oxygenierungs- als auch bei den Elektrolyseversuchen mit α -Terpinen (10) und Natriumazid ist ein entscheidender experimenteller Befund für die mechanistische Diskussion. Der Reaktionsablauf zu diesen p-Menthenderivaten, die als Hauptprodukte angesprochen werden müssen*, beginnt zwar in den beiden Darstellungsverfahren verschieden, mündet jedoch in einen gemeinsamen Reaktionsweg; die Gleichverteilung der Produkte 13 bis 16 wird nur auf diese Weise verständlich.

Alle OH-Gruppen der p-Menthenderivate 13 bis 16 sitzen ausschließlich an tertiären Kohlenstoffatomen, während die Azidgruppen in den Verbindungen 13, 15a und 16 an sekundären C-Atomen lokalisiert sind. Ein primärer Angriff von Azidradikalen auf das Diensystem von 10 unter Ausbildung eines Allylradikals kann die Entstehung der Produkte 13, 14, 15a und 16 nicht erklären. Allerdings ist trotzdem als einleitender Reaktionsschritt der Elektrolyseversuche die Bildung von Azidradikalen an der Anodenoberfläche anzunehmen (vgl. 2.2.1., S. 63).

Die p-Menthenderivate 13 bis 16 sowie mit TME Produkt 3 bzw. 4, werden elektrochemisch nur in Gegenwart von Sauerstoff gebildet; in Stickstoff-gesättigter Lösung entstehen diese Produkte nicht (S. 80 und 69, 70). Das zeigt deutlich, daß die anodisch zuerst erzeugten Azidradikale konkurrenzlos mit $O_2(^3\Sigma_g^-)$ zu einem Teilchen X' reagieren



* Nach elektrochemischer Darstellung (Bedingungen siehe S. 80) beträgt der Produktanteil der p-Menthenderivate 13 bis 16 mehr als 80% (vgl. Tab. 7, S. 82).

Für die photochemische Erzeugung von 13 bis 16 findet man eine Abhängigkeit von der Azidkonzentration (Lit. 37); unter den auf S. 76 genannten Bedingungen mit 0,1 molarer NaN_3 -Lösung beträgt der Produktanteil der p-Menthenderivate mehr als 65% (vgl. Tab. 6, S. 78).

obwohl die Sauerstoff-Konzentration in Lösung nur etwa 1/100 der Konzentration von α -Terpinen beträgt (siehe S. 80) *.

Nach diesen Befunden werden auch die auf S. 63, 64 wiedergegebenen Beobachtungen von VERDIER bei Elektrolyseversuchen von wäßrigen Natriumazidlösungen (Lit. 155) verständlich. Die Emissionslöschung von elektronisch-angeregtem Stickstoff erfolgt in Anwesenheit von Sauerstoff durch das Abfangen der Azidradikale nach Gl. (32) (S. 64).

Während bei der photosensibilisierten Oxygenierung neben 13 bis 16 Ascaridol (11) und das Diepoxid 12 entsteht, werden diese Verbindungen auch nicht in Spuren bei den Elektrolyseversuchen gebildet. Eine direkte Beteiligung von $O_2(^1A_g)$ an der Entstehung der p-Menthenderivate ist damit ausgeschlossen (vgl. 2.6., S. 84).

Die kinetischen Untersuchungen zur photosensibilisierten Oxygenierung von TME zeigen, daß Singulett-Sauerstoff durch Azidionen gelöscht wird (siehe Abb. 3, S. 54; Lit. 37).

Die Stern-Volmer-Gleichung (18) (Mechanismus II, S. 57) genügt jedoch der Kinetik des Sauerstoff-Verbrauchs mit wechselnden Azidmengen nicht. Eine Reaktion, die zu einem Teilchen X^- führt, wird in Mechanismus III formuliert (S. 59). Sie erklärt den mit der Azidkonzentration steigenden Sauerstoffverbrauch trotz zunehmender Löschung von $O_2(^1A_g)$ (vgl. Abb. 3, S. 54).

Für die Reaktion von N_3^+ mit 3O_2 nach Gl. (47) ist eine Elektronenübertragung recht unwahrscheinlich, denn das Ionisierungspotential von Azidradikalen beträgt etwa 283 kcal/mol (Lit. 148).

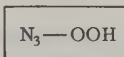
* Die Konzentrationen unmittelbar an der Elektrodenoberfläche sind möglicherweise völlig verschieden von denjenigen in der Lösung. Von der Addition des Sauerstoffs an Alkyl- und Allyl-Radikale ist bekannt, daß sie praktisch mit einer Aktivierungsenergie der Größe null erfolgt (Lit. 166). An 1,1-Diphenyl-pikrylhydrazyl (DPPH), einer stabilen Stickstoffradikal-Verbindung, addiert zwar 3O_2 nicht, jedoch führt eine physikalische Wechselwirkung zur Bildung eines molekularen Komplexes (Lit. 180)



Anstelle einer eindeutigen Reaktion nach Gl. (47) kann eine dementsprechende Wechselwirkung auch mit Azidradikalen eine Rolle spielen.

Der Elektronentransfer zwischen N_3^- und 1O_2 nach Gl. (19) (S. 58) spielt offenbar ebenfalls keine Rolle, da die Bildung von Azidradikalen in der Reaktionslösung auszuschließen ist. Ihr würde nämlich eine Addition an das gegenüber Sauerstoff mit zwanzigfachem Überschuß vorhandene konjugierte Dien folgen können; ein Azidradikalmechanismus ist jedoch mit α -Terpinen auf Grund der Strukturen von 13 bis 16 ausgeschlossen. Außerdem sprechen auch die folgenden Untersuchungen gegen eine Elektronenübertragung nach Gl. (19), denn Superoxidanionen ($\cdot O_2^-$) sind gleichfalls außerstande die isolierten p-Menthenderivate in Gegenwart von Azidionen zu erzeugen (siehe S. 119).

Die Aussagen zu den Wechselwirkungen von einerseits N_3^* mit 3O_2 zu X^* bei der Elektrolyse und andererseits von N_3^- mit 1O_2 zu X^- bei der Photooxygenierung sollen möglichst einfach sein und zum gemeinsamen Reaktionsweg hinführen. Da Elektronenübertragungsprozesse thermodynamisch unwahrscheinlich und nach Analyse der Reaktionsprodukte auszuschließen sind, wird für die Elektrolyse Bildung von $N_3O_2^*$ angenommen und für die Photooxygenierung Bildung von $N_3O_2^-$. Durch H-Abstraktion (z.B. vom Lösungsmittel) bzw. Protonierung reagieren die zwei Teilchen zu einem ersten gemeinsamen Zwischenprodukt (Lit. 181):



23

Die Existenz von diesem Hydroperoxyazid ist bisher nicht bewiesen (vgl. dazu auch 2.8. S. 119), jedoch existieren Stickstoff-analoge Azide, beispielsweise Nitrosylazid (24) (Lit. 182) und Nitrylazid (25) (Lit. 183), welche den Vorschlag von 23 rechtfertigen können.



24



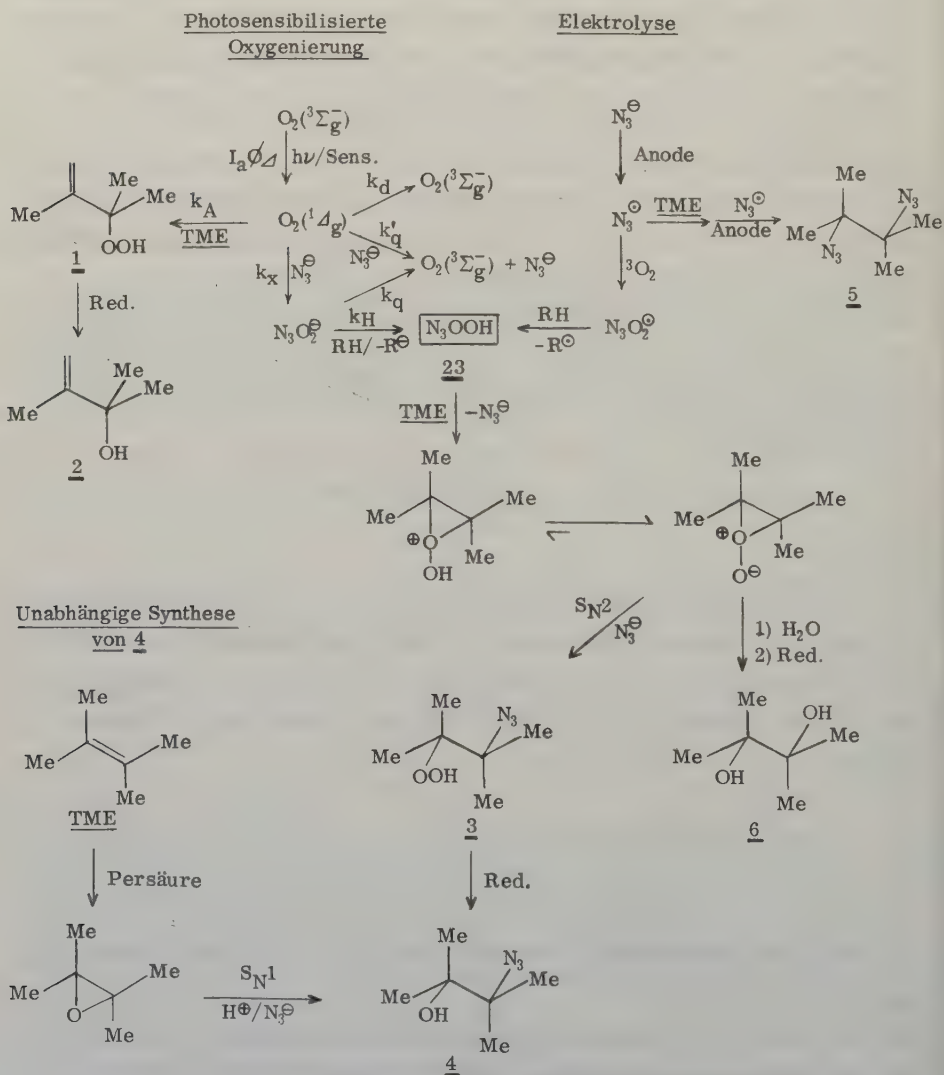
25

In Lösung zersetzt sich Nitrylazid sehr rasch (Lit. 183), was im Prinzip auch für 23 angenommen werden kann.

Das Hydroperoxyazid könnte jedoch rasch genug mit Olefinen oder 1,3-Dienen unter Bildung der bei Photooxygenierungen bzw. Elektrolyseversuchen erhaltenen Produkte reagieren. Die folgenden Reaktionsschemata zeigen die entsprechenden Mechanismen für

TME als Olefin mit isolierter C=C-Doppelbindung und für α Terpinen (10) als Vertreter der 1.3-Diene.

Reaktionsschema 1 Mechanismus der Olefine mit isolierten C=C-Doppelbindungen am Beispiel von TME

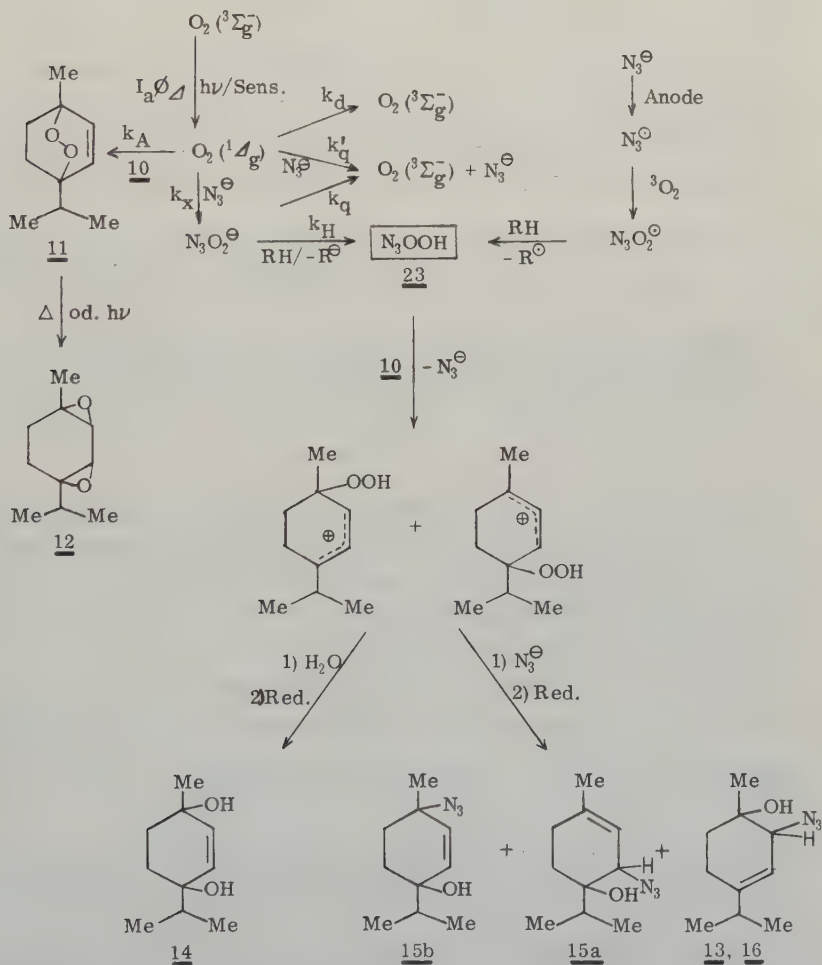


Reaktionsschema 2

Mechanismus der s-cis-1.3-Diene am Beispiel von α -Terpinen (10)

Photosensibilisierte
Oxygenierung

Elektrolyse



Aus TME entsteht durch Reaktion mit 23 ein Peroxiran, das allerdings auf völlig andere Art gebildet wird als es KEARNS und Mitarbeiter gefordert hatten (siehe S. 49). Die Peroxiran-Zwischenstufe reagiert durch S_N2 -Angriff von Azidionen zum Azidohydroperoxid 3 oder mit Wasser und anschließender Reduktion zum Diol 6. Außerdem wird bei Photooxygenierungen das übliche Singulett-Sauerstoff-Produkt, Allylhydroperoxid 1, gebildet und bei Elektrolyseversuchen zudem das erwartete Diazid 5 (siehe 2.2.1., S. 63 und 2.2.4., S. 72).

Die von FOOTE und Mitarbeitern (Lit. 144) beobachtete selektive Addition der OOH- und Azidgruppe an Verbindung 7 (siehe Gl. (35), S. 71) wird nach Reaktionsschema 1 verständlich: Nach einem S_N2 -Angriff von N_3^- auf die Peroxid-Zwischenstufe sitzt die Azidgruppe mit über 95%iger Ausbeute am sekundären C-Atom.

Die von KEARNS und Mitarbeitern (Lit. 138) festgestellte stereospezifische Addition der OOH- und Azidgruppe an 1,2-Dimethylcyclohexen nach Gl. (37) (S. 72) wird durch den Mechanismus nach Schema 1 (S. 114) ebenfalls erklärt: Eine trans-Addition an die C=C-Doppelbindung ergibt sich durch die Reaktion des Peroxirans mit den Azidionen zwangsläufig wie bei der Addition von Nucleophilen an Oxirane, sofern dies nach einem S_N2 -Mechanismus geschieht.

Aus 10 und 23 entstehen zwei allyl-stabilisierte Kationen, die mit Wasser oder Azidionen zu den p-Menthenderivaten 13 bis 16 reagieren (Reaktionsschema 2). Die Produkte 11 und 12 treten als reine Singulett-Sauerstoff-Produkte nur bei Photooxygenierungen auf (siehe 2.5.1., S. 81; 2.5.2., S. 83).

Wie Elektrolyse-Versuche mit geteilter Zelle zeigen (2.2.2., S. 64) werden ebenso wie bei den Photooxygenierungen (siehe Tab. 5., S. 52) zunächst die Hydroperoxide gebildet.

Reduktion der Hydroperoxide findet an der Kathode während der Elektrolyse in ungeteilter Zelle laufend statt und führt zu den entsprechenden Alkoholen.

Die Reduktion der Hydroperoxide bei Photooxygenierungen wurde durch Untersuchungen mit den Modellverbindungen 1 und 4. - 2 beleuchtet (siehe 4.4. ANHANG, S. 137)*.

* Neben einer zersetzenden Reaktion von Azidionen mit den Hydroperoxiden nach Gl. (5), S. 141, ist eine Eisen-katalysierte Reduktion nach Gl. (3), S. 137 und (8), S. 142, dafür verantwortlich. Optische Durchlässigkeiten der Sensibilisatoren (MB, BR) um 400 nm ermöglichen eine zusätzliche photochemische, homolytische O-O-Bindungsspaltung der Hydroperoxide (vgl. S. 144).

Photosensibilisierte Oxygenierungen mit anderen Nucleophilen, beispielsweise Alkoholen und Sulfiden, deuten darauf hin, daß dem in Reaktionsschema 1 und 2 beschriebenen Mechanismus mit Azidionen ein allgemeines Reaktionsprinzip zugrunde liegt. Singulett-Sauerstoff reagiert als Elektrophil mit elektronenreichen Zentren R^- oder Rl (R^- : Pseudohalogenid, Alkoholate; Rl : Amine, Lit. 184; Sulfide, Lit. 185):



Stabilisierung des Anions RO_2^- oder Zwitterions $R^+-O_2^-$ kann intra- oder intermolekular, je nach Beschaffenheit von R , erfolgen.

Die sensibilisierte Photooxygenierung von prim., sek. und tert. Alkoholen wird im folgenden Teil dieser Arbeit ausführlich diskutiert.

Das allgemeine Prinzip der Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit elektronenreichen Zentren (Lit. 184) wird an den folgenden Beispielen mit Alkoholen bestätigt (S. 120, Kap. 3).

2.7.1. Zur elektrochemischen Erzeugung von Superoxidanionen

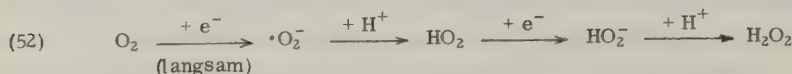
Die in jüngster Zeit häufig diskutierte Erzeugung von Singulett-Sauerstoff aus Superoxidanionen (Lit. 186) macht eine weitere Untersuchung der Elektrolysevorgänge nötig (vgl. auch 2.1.5.2., S. 58; 2.1.5.5., S. 62). Superoxidanionen können in aprotischen Lösungsmitteln durch reversiblen Einelektronenprozeß kathodisch aus Sauerstoff hergestellt werden (Lit. 150)



In Dimethylsulfoxid z.B. beträgt das zugehörige Halbwellenpotential -0.73 Volt gegen eine wäßrige, gesättigte Kalomelektrode (SCE) (Lit. 150a) oder (mit $E_{NHE} = E_{SCE} + 0.24$ V; Lit. 150b) -0.49 Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE).

Auch in wäßriger Lösung kann durch Belegung der Elektrodenoberfläche mit einem Inhibitor, beispielsweise Chinolin (Lit. 151) oder Triphenylphosphinoxid (Lit. 150b), der

irreversible Zweielektronenprozeß nach Gl. (52) und damit Reduktion von Sauerstoff zum Wasserstoffperoxid, verhindert werden; die Reduktion bleibt auf der Stufe von $\cdot\text{O}_2^-$ stehen (Lit. 150b, 151).



In stärker alkalischen Lösungen verläuft die Bildung von Superoxidanionen reversibel, die Disproportionierung nach Gl. (53) erfolgt langsam.



Durch gestörten Protonentransfer besitzt $\cdot\text{O}_2^-$ dabei eine beträchtliche Lebensdauer (Lit. 150b).

Die Erzeugung von O_2 ($^1\Delta_g$ oder $^1\Sigma_g^+$) aus $\cdot\text{O}_2^-$ ist umstritten (Lit. 186, 179). Ein fehlender Deuteriumeffekt spricht beispielsweise gegen die Entstehung von Singulett-Sauerstoff; in D_2O sollte die Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff diejenige in H_2O um den Faktor 10 übertreffen, was nach NILSSON und KEARNS im entsprechenden Experiment nicht zu beobachten ist (Lit. 179).

2.7.1.1. Ausschluß der Beteiligung von Superoxidanionen am Elektrolysemechanismus

Arbeitet man bei den Elektrolyseversuchen mit Natriumazid und TME in geteilter Elektrolysezelle, so kann wechselweise Stickstoff und Sauerstoff in die beiden Halbzellen eingeleitet werden. Wird der Anodenraum mit einem Stickstoff- und der Kathodenraum mit einem Sauerstoff-Gasstrom gesättigt, so sollten bei Beteiligung von Superoxidanionen am Elektrolysemechanismus die Produkte 3 bzw. nach Reduktion 4 in üblichen Ausbeuten erhalten werden.

In einem Elektrolyseversuch dieser Art enthielt das in geringer Menge isolierte Produktgemisch des Kathodenraumes kein 3 und 4, ebenso wenig fand man diese Verbindungen nach gaschromatographischer Analyse im Anodenraum.

Versorgte man dagegen den Anodenraum mit Sauerstoff und den Kathodenraum mit Stickstoff, so wurden die üblichen Produkte 3 und 4 als Anodenraumprodukte isoliert.

Als Kathodenraumprodukt konnte wenig 4 festgestellt werden, welches durch Reduktion

von 3 an der Kathode entstand. Verbindung 3 war während der Elektrolyse aus dem Anodenraum in die benachbarte Halbzelle diffundiert.

Die isolierten Elektrolyseprodukte werden anodisch gebildet und sind von der Sättigung des Anodenraumes mit Sauerstoff abhängig, während gleichzeitig, ohne Auswirkung auf die Produktbildung, der Kathodenraum mit Sauerstoff oder Stickstoff versorgt werden darf.

Die angeführten experimentellen Befunde schließen eine Beteiligung von Superoxid-anionen nach Reaktion (51) an der Produktbildung bei Elektrolyseversuchen aus; gleichzeitig ist mit Sicherheit eine Bildung von $O_2(^1\Delta_g)$, die nach Gl. (53) verschiedentlich diskutiert wird, ausgeschlossen.

2.7.1.2. Kaliumsuperoxid und α -Terpinen in Gegenwart von Natriumazid

Zur weiteren Absicherung gegen Beteiligung von Superoxidanionen im Prozeß der Elektrolyse wurde Kaliumsuperoxid mit 10 in Acetonitril bzw. in Methanol bei 293 K zusammengegeben. Eine Disproportionierung von $\cdot O_2^-$ erfolgte nach Gl. (53). Zwar trat eine auffällige Sauerstoff-Entwicklung ein, jedoch ließ sich gaschromatographisch kein Ascaridol feststellen. Fand der Versuch in Anwesenheit von Natriumazid statt, so blieben die Verbindungen 13 bis 16 ebenfalls aus; ein Infrarotspektrum von isoliertem Produkt enthielt keine Azidbande.

2.8. Versuch der Darstellung von Hydroperoxyazid in der Gasphase

Zum Nachweis der Existenzfähigkeit von Hydroperoxyazid (23) wurde die Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure mit Singulett-Sauerstoff in der Gasphase massenspektrometrisch untersucht.



$O_2(^1\Delta_g)$ wurde hierzu durch Mikrowellenentladung eines Sauerstoffstromes, HN_3 durch Zerfall von Ammoniumazid, erzeugt, welches im Vakuum Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure ergibt.

Die Massenspektren zeigten mit einer 20 eV-Ionisierungsquelle nur einen kleinen Peak bei der erwarteten Molekülmasse 75 [m/e], der eine klare Aussage zum Nachweis von 23 nicht zuließ.

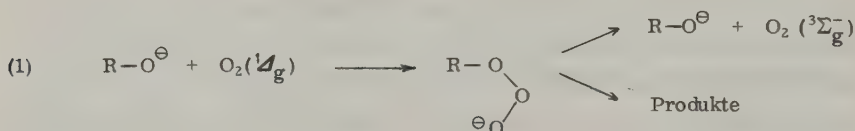
Eine erfolversprechende Optimierung der Versuchsanordnung scheint möglich, scheiterte jedoch bisher an technischen Schwierigkeiten *.

3. Zur Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Alkoholaten

(PROBLEMSTELLUNG III)

3.1. Zum Mechanismus

Der Angriff von elektrophilem Singulett-Sauerstoff auf elektronenreiche Zentren wie beispielsweise Alkoholationen führt zu einem Addukt-Anion RO_3^- , das dem im vorigen Abschnitt diskutierten Addukt-Anion $N_3O_2^-$ entspricht.

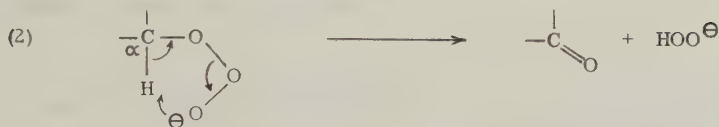


Gl. (1) steht als Beispiel für das allgemeine Reaktionsprinzip von Singulett-Sauerstoff mit Nucleophilen. Der Natur des Alkoholates entsprechend reagiert das Addukt-Anion RO_3^- intra- oder intermolekular zu Aldehyden oder Ketonen weiter (Lit. 58) **. Der für die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Aminen entwickelte Mechanismus (siehe S. 15; Lit. 55) kann prinzipiell auf die Reaktion mit Alkoholaten übertragen werden. Das Addukt-Anion RO_3^- stabilisiert sich dabei durch α -H-Abstraktion intramolekular zum Aldehyd oder Keton.

* Herrn G. FISCHER danke ich für die geleistete Hilfe bei der Durchführung dieser Versuche.

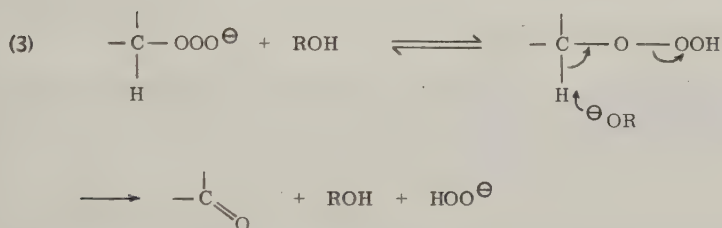
** Benzophenon-sensibilisierte Photooxidation von Alkoholen mit H an C_α führt in Abwesenheit von Basen über Radikale zu α -Hydroxy-hydroperoxiden (Lit. 189).

Intramolekulare α -H-Abstraktion:



Eine intermolekulare Weiterreaktion des Addukt-Anions $\text{RO}_2^{\ominus}$ führt zu den gleichen Produkten wie die intramolekulare α -H-Abstraktion; es wird lediglich eine verstärkte Solvensabhängigkeit erwartet.

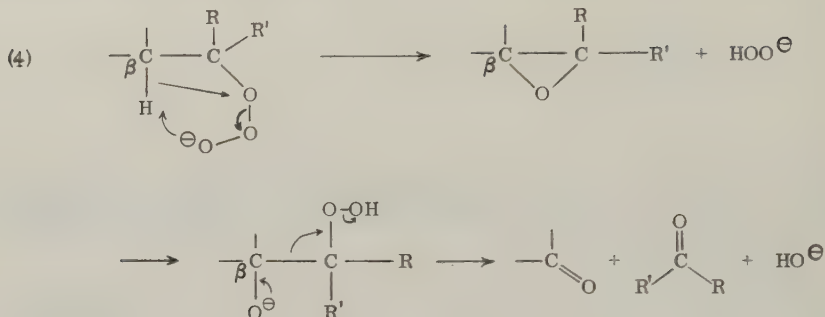
Intermolekularer Prozeß:



Unabhängig und gleichzeitig zu der vorliegenden Arbeit durchgeführte Untersuchungen zur Oxidation von Alkoholaten mit Singulett-Sauerstoff (Lit. 59) deuten auf den Lösungsmiteleinfluß hin.

Tertiäre Alkoholate können durch α -H-Abstraktion nicht reagieren. Eine β -H-Abstraktion wird für alle Alkoholatklassen in Erwägung gezogen; sie führt zu Abbauprodukten des Alkoholates, welche teilweise auch gefunden werden (siehe S. 16; Lit. 58).

Intramolekulare β -H-Abstraktion:



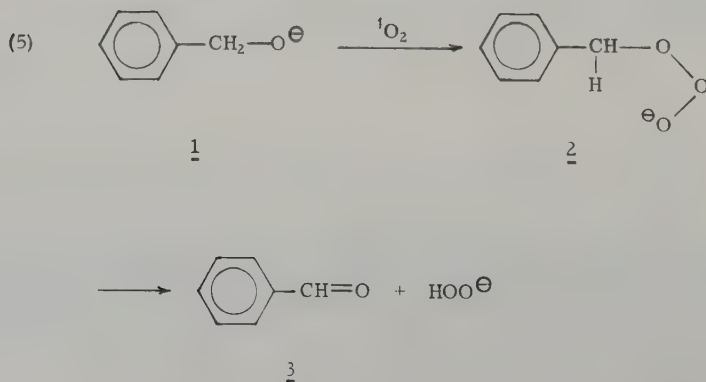
3.2. Alkoholate und Reaktionsprodukte

Je ein Vertreter der primären, sekundären und tertiären Alkoholate wird zur Reaktion mit Singulett-Sauerstoff eingesetzt.

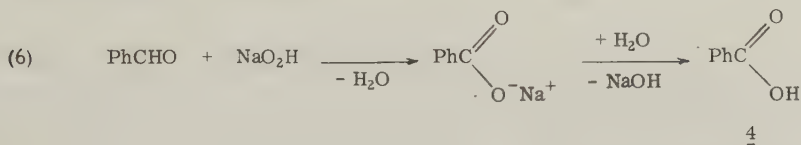
	prim.	sek.	tert.
Alkoholat von	Benzylalkohol	Isopropylalkohol	tert.-Butylalkohol

Benzylalkoholat (1) besitzt in β -Stellung keinen Wasserstoff; der Mechanismus einer Reaktion mit $\text{O}_2(^1\text{g})$ beschränkt sich folglich auf die α -H-Abstraktion.

α -H-Abstraktion nach Gl. (2)

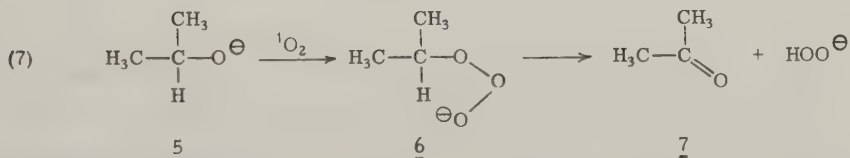


Reaktionsprodukt ist Benzaldehyd (3), welcher durch Wasserstoffperoxid oder dessen Salze zu Benzoat bzw. Benzoesäure (4) oxidiert werden kann.



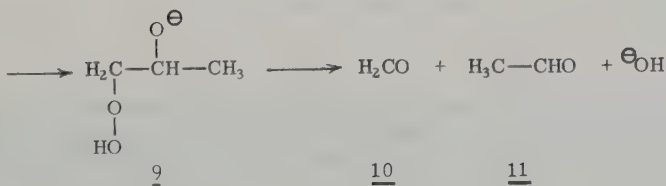
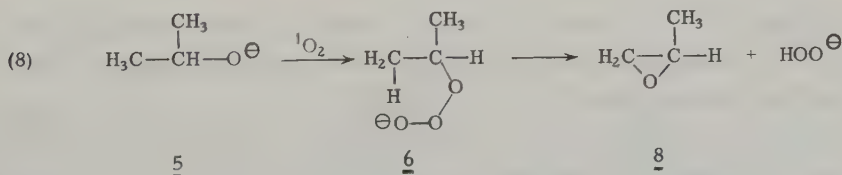
Isopropylalkoholat (5) besitzt sowohl in α -Stellung als auch in β -Stellung ein Proton. Neben α -H-Abstraktion scheint somit eine β -H-Abstraktion möglich.

α -H-Abstraktion nach Gl. (2):



Als Produkte der α -H-Abstraktion treten Aceton (7) und Wasserstoffperoxid bzw. dessen Salze auf.

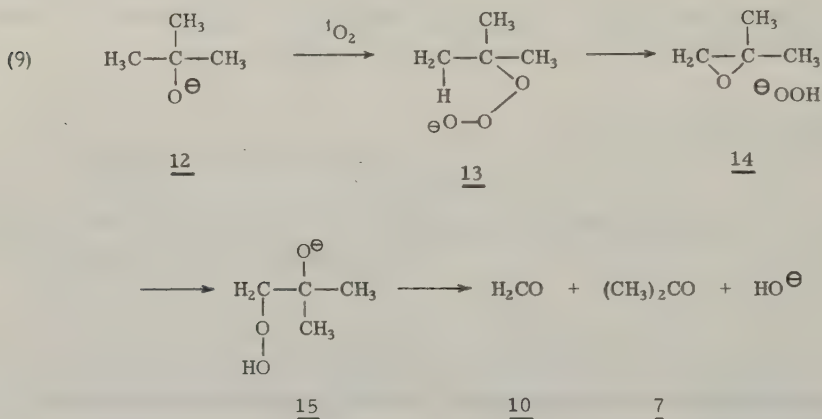
β -H-Abstraktion nach Gl. (3):



Nach dem Mechanismus einer β -H-Abstraktion über das Adduktanion 6 zu Epoxid 8, welches durch HO_2^- über 9 zum Formaldehyd (10) und Acetaldehyd (11) abgebaut werden kann, würde man die Verbindungen 8, 10 und 11 erwarten.

Tert.-Butylalkoholat (12) schließlich vermag nur, wenn überhaupt, durch eine β -H-Abstraktion mit Singulett-Sauerstoff zu reagieren.

β -H-Abstraktion nach Gl. (3):



Hier würde man also neben Isobutenoxid (14) die Abbauprodukte Aceton (7) und Formaldehyd (10) erwarten.

Im Gegensatz zu den von anderen Autoren durchgeführten Untersuchungen (Lit. 58, 59) erfolgt die Singulett-Sauerstoff-Erzeugung hier durch Mikrowellenentladung eines Sauerstoff-Gasstromes (z.B. Lit. 69, 119) außerhalb der Alkoholatlösung und nicht durch Sensibilisatoren in der Reaktionslösung. Damit ist eine Photooxygenierung nach einem Typ I-Prozeß über freie Radikale (Lit. 1) ausgeschlossen.

3.3. Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit tert.-Butylalkoholat

3.3.1. V Versuchsergebnisse

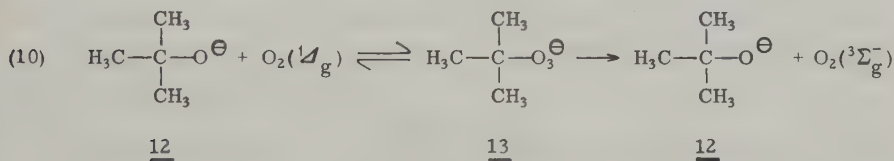
Eine 0,2 molare Kalium-tert.-butylatlösung in tert.-Butanol wurde 44 Stunden bei 245 K und einem Druck von 5,0 Torr der Einwirkung eines Singulett-Sauerstoffstromes ausgesetzt. Nach Abbruch des Versuches wurde das Lösungsgemisch über eine 1,5 m Silbermantel-Kolonne sorgfältig destilliert, in der Absicht Produkt 7 zu Beginn der Destillation in einem azeotropen Gemisch anzureichern (Lit. 192) *.

Die gaschromatographische Analyse und ¹H-Kernresonanz-Untersuchungen des ersten Destillationsgutes zeigten, daß Aceton (7) als Reaktionsprodukt zwischen O₂(¹Δ_g) und tert.-Butylat (12) nicht entstanden sein konnte. Ebenso wenig erhielt man Hinweise auf Formaldehyd (10) als Produkt.

Ein qualitativer Peroxidnachweis der Reaktionslösung fiel nach dem Versuch positiv aus; ebenso ein qualitativer CO₂-Nachweis im Destillationsrückstand.

3.3.2. Mechanistische Auswertung

Nach den obigen Versuchsergebnissen reagiert Singulett-Sauerstoff mit tert.-Butylat im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht. Eine auch mit tert.-Butylatanionen zu erwartende Wechselwirkung sollte dann nur zur Löschung von O₂(¹Δ_g) nach Gl. (10) führen.



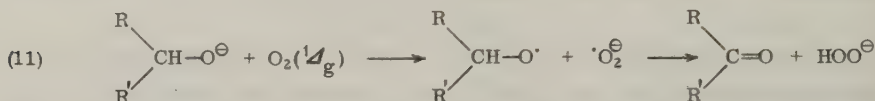
Das Ausbleiben von Aceton (7) und Formaldehyd (10) als Produkte schließt einen Mechanismus über β-H-Abstraktion aus. Allerdings kann Formaldehyd durch Peroxid

* Die destillative Anreicherung von Aceton aus einem Gemisch von tert.-Butanol : Aceton = 200 : 1 führte zu einem ersten Destillationsgut von tert.-Butanol : Aceton = 3,5 : 1 nach ¹H-NMR-spektroskopischem Integrationsvergleich.

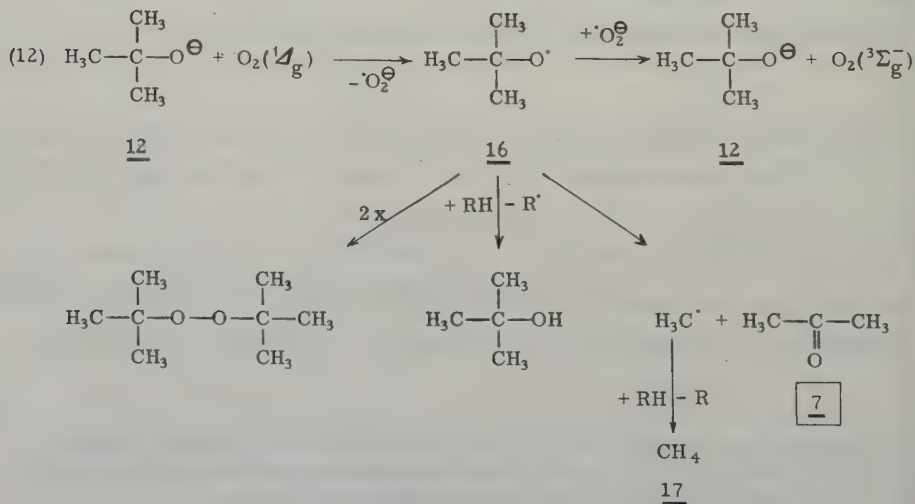
leicht zu Carbonat oxidiert werden, so daß nur das Fehlen von Produkt 7 gegen eine β -H-Abstraktion spricht.

Der positive Carbonat- bzw. CO_2 - und Peroxid-Nachweis in der Reaktionslösung findet eine Erklärung in Autoxidationsprozessen von Kalium-tert.-butylat (Lit. 190).

WASSERMAN und VAN VERTH schließen in ihren unabhängig und gleichzeitig zu dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen einen Mechanismus durch Einelektronenübertragung nach Gl. (11) nicht aus (Lit. 59):



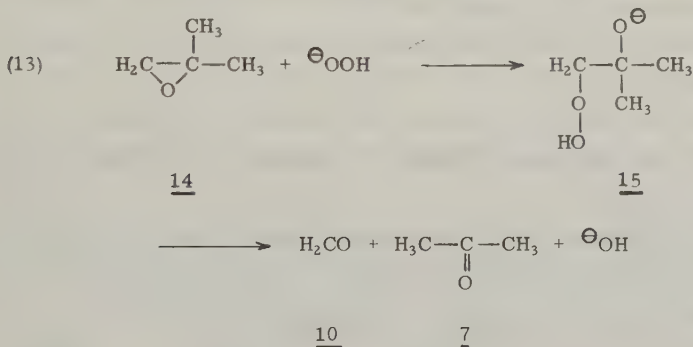
Alkoxyradikale und Superoxidanionen charakterisieren diesen Reaktionsablauf, der in Gl. (11) für die Reaktion von sekundären Alkoholaten mit Singulett-Sauerstoff formuliert ist. Ein Angriff von elektrophilem $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ an tert.-Butylat sollte gleichermaßen gestattet sein. Von dabei gebildeten tert.-Butoxyradikalen ist bekannt, daß sie unter β -Eliminierung von Methylradikalen in Aceton (7) übergehen können (vgl. auch 4.5.2. ANHANG, S. 139; Nachweis von Methan und Aceton, entstanden aus tert.-Butoxyradikalen; Lit. 166 a, 191).



Produkt 7 wird jedoch bei Einwirkung von Singulett-Sauerstoff auf tert.-Butylat wie berichtet nicht gefunden; ein Mechanismus nach Gl. (11) ist folglich für Reaktionen zwischen Alkoholationen und $O_2(^1\Delta_g)$ ausgeschlossen.

3.3.3. Reaktion von Isobutenoxid mit Peroxid

Der Ausschluß einer intramolekularen β -H-Abstraktion für das Addukt-Anion aus tert.-Butylat und $O_2(^1\Delta_g)$ (siehe Gl. (9)) wird nochmals deutlich, wenn das in dem Mechanismus formulierte Isobutenoxid (14) mit alkalischer Wasserstoffperoxidlösung behandelt wird.



Gaschromatographisch wurde durch Mischidentifizierung Aceton (7) als Reaktionsprodukt festgestellt. Formaldehyd war in Spuren zu erkennen, obwohl es durch Peroxid zu Ameisensäure und Carbonat weiteroxidiert werden konnte. Aceton (7) blieb als Endprodukt in der Lösung erhalten.

Im Gegensatz dazu ergab das einem Singulett-Sauerstoffstrom ausgesetzte tert.-Butylat wie unter 3.3.1. berichtet kein 7 als Produkt.

3.4. Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Isopropylalkoholat

3.4.1. Qualitative Versuchsergebnisse ($M_{\text{Iso}} 13^*$)

Eine 0,27 molare Natriumisopropylatlösung in Isopropanol (100 ml Lösung) wurde bei 261 K und einem Druck von 4,5 Torr insgesamt 24,0 Stunden einem Singulett-Sauerstoffstrom ausgesetzt. Im kondensierten Produktgemisch ließen sich unmittelbar nach Versuchsende gaschromatographisch erhebliche Mengen Aceton (7) erkennen; das ^1H -NMR-Spektrum des Kondensates zeigte ein kleines Aceton-Signal bei δ 2,15 ppm.

Destillation der Reaktionslösung führte zu einem azeotropen Gemisch (Lit. 192) mit Acetonanreicherung im ersten Destillationsgut **.

Die Fällung von Aceton und elementaranalytischer Nachweis als Hydrazon erfolgte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

Der nahezu farblose, salzartige Kondensationsrückstand reagierte mit Kaliumjodid und und Stärkelösung in Eisessig kräftig peroxidisch; im Kondensat fiel der Peroxidnachweis dagegen negativ aus.

Der Ätherextrakt eines angesäuerten Kondensationsrückstandes zeigte gaschromatographisch erhebliche Mengen Essigsäure und einen sehr kleinen Anteil Ameisensäure. Das ^1H -NMR-Spektrum besaß bei δ 2,09 ppm ein Essigsäuresignal.

3.4.2. Produktvergleich und mechanistische Auslegung

Die quantitative Bestimmung von Aceton erfolgte durch Oximierung (vgl. experimenteller Teil 6.2.1., S. 186; Lit. 193). Im angegebenen Versuch $M_{\text{Iso}} 13^*$ erreicht die Acetonmenge knapp 42 mg (0,72 mmol), was einem Umsatz von 2,6% entspricht (bezogen auf Natriumisopropylat). Die Menge von 7 liegt dabei erheblich über der Nachweisgrenze.

* Protokollnummer; zum Vergleich mit Tab. 16.

** Fußnote S. 125.

Bei Einwirkung von $O_2(^3\Sigma_g^-)$ auf Isopropylat in Isopropanol (Versuch M_{Iso} 14 *) kann, zum Vergleich mit M_{Iso} 13 *, kein Aceton festgestellt werden.

Zugabe von etwas neutralisierter Wasserstoffperoxidlösung (Versuch M_{Iso} 15 *) ändert das Ergebnis bezogen auf 7 praktisch nicht: Die gesamte Acetonmenge ist unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen vernachlässigbar klein (siehe Tab. 16 und experimenteller Teil 6.2., S. 185).

Anders liegen die Verhältnisse bei den Säureprodukten. In Versuch M_{Iso} 13 * erreicht die Säuremenge (bestimmt als Essigsäure) etwa 140 mg (2.32 mmol); der Umsatz bezogen auf Natriumisopropylat beträgt 8.5%.

Schon alleine die Einwirkung von $O_2(^3\Sigma_g^-)$ auf Isopropylat in Isopropanol (M_{Iso} 14 *) führt unter entsprechenden Versuchsbedingungen zu einer Säuremenge von 33 mg (0.55 mmol; als Essigsäure). Nach Zugabe von wenig neutralisierter Wasserstoffperoxidlösung (M_{Iso} 15 *) steigt die Säuremenge unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen auf 213 mg (3.55 mmol; als Essigsäure) an **. Dieser Wert übertrifft die Säurebildung mit $O_2(^1\Delta_g)$ (nach Versuch M_{Iso} 13 *) um das 1.5-fache.

Tab. 16 Zur quantitativen Produktanalyse der Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Isopropylalkoholat

Versuch ^a	Sauerstoff- Zustand	Zugabe von 30proz. H_2O_2 [ml]	Produkte	
			Aceton [mg] _{kor.}	Säure (als Essigs.) [mg] _{kor.}
M_{Iso} 13	$O_2(^1\Delta_g) / (^3\Sigma_g^-)$	-	41.8	139.0
M_{Iso} 14	$O_2(^3\Sigma_g^-)$	-	0.0	32.7
M_{Iso} 15	$O_2(^3\Sigma_g^-)$	1.0 (neutral.)	3.7	213.2
Isopropanol	-	-	≅ 0.0	4.8 ^b (in 100 ml)

^a Protokollnummer.

^b Blindwert zur Korrektur.

* Protokollnummer; zum Vergleich mit Tab. 16.

** Umsatz bezogen auf Natriumisopropylat: etwa 13%.

Die Acetonmengen sind mit einem systematischen Fehler von $-(5.6 \pm 0.9) \%$ behaftet und in der Tabelle entsprechend nach oben korrigiert. Eine Korrektur der Säuremenge erfolgt durch den in 100 ml Isopropanol ermittelten Wert von 4.8 mg (0.08 mmol; als Essigsäure).

Den angegebenen Werten für die Acetonmengen ist zu entnehmen, daß 7 als Produkt einer $O_2(^1A_g)$ -Reaktion mit Isopropylalkoholat nach Gl. (7) (S. 123) entsteht *. Eine peroxidische Acetonbildung ist vernachlässigbar klein.

Die Säure scheint sich, nach den festgestellten Werten (Tab. 16), durch radikalische Reaktionen zu bilden.

Die in Tab. 16 wiedergegebenen Säuremengen unterstützen den Ausschluß einer intramolekularen β -H-Abstraktion von Addukt-Anion 6 nach Gl. (8), die ebenfalls nach anschließender Oxidation von 10 und 11 zur Säurebildung hätte beitragen können.

Der erwähnte Anteil von Ameisensäure an der gesamten Säuremenge erreicht nach gaschromatographischer Analyse maximal 10 % im Vergleich zum Essigsäureanteil. In Gegenwart von Peroxid erfolgt Weiteroxidation zu CO_2 bzw. Carbonat. In den Reaktionslösungen ist nach den Versuchen stets etwas Carbonat nachzuweisen; Autoxidationsprozesse tragen zur Bildung bei (Lit. 190).

3.5. Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Benzylalkoholat

3.5.1. Qualitative Versuchsergebnisse (M_B 13 **)

Eine 0.73 molare Natriumbenzylalkoholatlösung in Benzylalkohol (150 ml Lösung) wurde bei 278 K und einem Druck von 4.5 Torr 24.0 Stunden einem Singulett-Sauerstoffstrom ausgesetzt. Das kondensierte Produktgemisch wies gaschromatographisch einen erheblichen Benzaldehydanteil auf; außerdem wurde Wasser im Gaschromatogramm als Produkt erkannt.

* Zugesetzter Kronenäther (18-Krone-6) (Lit. 194, 195; Darstellung Lit. 196) hatte keinen Einfluß auf die Acetonmenge; vermehrte Bildung von 7 konnte nicht festgestellt werden.

Kronenäther löscht $O_2(^1A_g)$ nicht, da die O_2 -Aufnahme mit TME nicht gelöscht wird.

** Protokollnummer; zum Vergleich mit Tab. 17.

Destillation des Lösungsgemisches nach Abbruch eines Versuches führte zu einer Anreicherung von Benzaldehyd im ersten Destillationsgut. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte ein charakteristisches Signal bei δ 9.86 ppm, das nach δ 9.99 ppm verschoben wurde, wenn Benzaldehyd in DCCl_3 gelöst wurde. Das Produkt Benzaldehyd ließ sich präparativ gaschromatographisch isolieren und durch Infrarot- und ^1H -Kernresonanzspektren identifizieren.

Die Versuchslösung reagierte nach Beendigung des Versuches mit Kaliumjodid und Stärkelösung in Eisessig kräftig peroxidisch. Da Benzaldehyd schon durch Luftsauerstoff zu Benzoessäure oxidiert wird, mußte nach Entstehung von Peroxid in Gegenwart von Benzaldehyd verstärkt mit Benzoessäure gerechnet werden.

Aus dem Ätherextrakt eines angesäuerten Kondensationsrückstandes ließ sich Benzoesäure isolieren; sie wurde durch Schmelzpunkt und IR-Spektrum charakterisiert.

3.5.2. Produktvergleich und mechanistische Auslegung

Die Bestimmung von Benzaldehyd in Benzylalkohol kann durch Ultraviolett-Messung bei λ 283 nm erfolgen (Lit. 197). Diese Absorption entspricht der α -Bande von Benzaldehyd (Lit. 198). Benzaldehyd-freier Benzylalkohol absorbiert an dieser Stelle nur sehr schwach (Lit. 197).

Mit einer gemittelten Molextinktion (siehe experimenteller Teil) von

$$\epsilon_m = 1550 \text{ [l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{]}$$

erhält man für den geschilderten Versuch M_B 13 * (siehe 3.5.1) eine Benzaldehydmenge von 1.005 g (9.47 mmol), was einer Ausbeute von 8.7 % entspricht, bezogen auf eingesetztes Natriumbenzylat **.

Durch Einwirkung von $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ auf Benzylalkoholat in Benzylalkohol (Versuch M_B 14 *) entsteht zwar ebenfalls etwas Benzaldehyd (3), doch unter vergleichbaren Bedingungen

* Protokollnummer; zum Vergleich mit Tab. 17.

** Die Reaktion von 1 mit $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ verläuft unter den gewählten Bedingungen sehr viel ergiebiger als die Reaktion von 5 mit $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ (siehe 3.4); erhebliche Weiteroxidation von 3 zu 4 findet im Zuge der Reaktion außerdem statt, und somit ist der angegebene Wert von 8.7 % für die Ausbeute von 3 eindeutig zu niedrig.

nur etwa 1/7 der Menge, die mit $O_2(^1\Delta_g)$ gebildet wird. Singulett-Sauerstoff vermag mit Benzylalkohol (Versuch M_B 18 *) kein Produkt 3 zu bilden. Diese Aussage ist durch Messungen der Absorption bei λ 283 nm sowie durch gaschromatographische Untersuchungen belegt.

Tab. 17 Zur Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Benzylalkoholat; Ergebnisse der quantitativen Benzaldehyd (3)-Bestimmung

Versuch ^a	Sauerstoff- Zustand	Benzaldehydmenge	
		[mg] _{korrr.}	Ausbeute [%] ^c
M _B 11	$O_2(^1\Delta_g) / (^3\Sigma_g^-)$	1249	10.5
M _B 13	$O_2(^1\Delta_g) / (^3\Sigma_g^-)$	1005	8.7
M _B 12	$O_2(^3\Sigma_g^-)$	139	1.2
M _B 14	$O_2(^3\Sigma_g^-)$	145	1.2
M _B 18 ^b	$O_2(^1\Delta_g) / (^3\Sigma_g^-)$	18	-

^a Protokollnummer.

^b Verdoppelte Reaktionsdauer, nur Benzylalkohol eingesetzt.

^c Bezogen auf eingesetztes Natriumisopropylalkoholat.

Versuchsbedingungen: 12.6 g (0.109 mol) Natriumbenzylat, 150 ml Benzylalkohol; Versuchstemperatur 275-278 K, Dauer 24.0 Stunden; Erzeugung von $O_2(^1\Delta_g)$ durch MWE eines O_2 -Gasstromes (4.5 Torr; 2450 MHz).

Die Benzaldehydmengen sind mit einem Fehler behaftet, der durch Spuren von 3 sowie durch Absorption von Benzylalkohol zustande kommt. In Tab. 17 sind entsprechende Korrekturen berücksichtigt.

Die Benzaldehyd-Ausbeuten spiegeln die Bedeutung der Reaktion von $O_2(^1\Delta_g)$ mit Benzylalkoholat wider. Obwohl ein erheblicher Teil von Produkt 3 während des Versuches und der Aufarbeitung zu Benzoesäure weiteroxidiert wird, zeigen die quantitativen Bestim-

* Protokollnummer; zum Vergleich mit Tab. 17.

mungen, daß eine α -H-Abstraktion über Addukt-Anion 2 (siehe Gl. (5), S. 122) oder eine intermolekulare Reaktion von 2 zu Benzaldehyd (3) tatsächlich stattfindet.

Neben 3 wird als weiteres Reaktionsprodukt Wasserstoffperoxid bzw. dessen Salze nachgewiesen. Dies ist nach Gl. (5) (S. 122) bei einer α -H-Abstraktion zu erwarten.

Die Gegenwart von Peroxid fördert natürlich die Oxidation von 3 zu Benzoesäure (4), welche auch aus dem Kondensationsrückstand isoliert werden kann.

Bei einer Oxidation von Benzaldehyd zu Benzoesäure durch Wasserstoffperoxid entsteht Wasser als Produkt; auch dieses ist gaschromatographisch im Lösungsgemisch nach Beendigung der Versuche zu entdecken *.

Wie Versuche entsprechend M_B 18 ** zeigen, reagieren Benzylalkohol und $O_2(^1\mathcal{A}_g)$ oder $O_2(^3\Sigma_g^-)$ nicht miteinander.

Sehr wohl spielt jedoch ein Radikalprozeß von Benzylalkoholat und $O_2(^3\Sigma_g^-)$ neben dem Prozeß (5) eine Rolle, wie den Werten von Tab. 17 zu entnehmen ist. Demnach erreicht dieser Anteil für die Benzaldehydbildung bei Umsetzungen mit $O_2(^1\mathcal{A}_g)/(^3\Sigma_g^-)$ knapp 15 % (z.B. in Versuch M_B 13 **).

3.6. Mechanistische Schlußfolgerungen

Die Untersuchungen der Reaktion von Singulett-Sauerstoff, $O_2(^1\mathcal{A}_g)$, mit Alkoholaten bestätigen das Reaktionsprinzip der primären Bildung von Addukt-Anionen (siehe 3.1. und 3.2.).

Am Beispiel von tert.-Butylat kann bewiesen werden, daß eine intramolekulare β -H-Abstraktion der Addukt-Anionen nach Gl. (3) unerheblich ist. Mit tert.-Butylat wird kein Aceton als Produkt gefunden.

Das inerte Verhalten von tert.-Butylat gegen $O_2(^1\mathcal{A}_g)$ schließt außerdem einen Mechanismus entsprechend Gl. (11) über Superoxidanionen und Alkoxyradikale aus (siehe 3.3.2., S. 126).

* Vergleich der GC mit Hilfe von Geräten mit einerseits Wärmeleitfähigkeitsdetektor und andererseits FID.

** Protokollnummer; zum Vergleich mit Tab. 17.

Die Reaktion von $O_2(^1\mathcal{A}_g)$ mit Benzylalkoholat spricht für eine (intra- oder intermolekulare) α -H-Abstraktion der Addukt-Anionen nach Gl. (2), die nach Gl. (5) zu Benzaldehyd als Produkt führt. Der Peroxidnachweis fällt positiv aus, und das Oxidationsprodukt von 3, die Benzoesäure (4), kann isoliert werden. Bei der Oxidation entstandenes Wasser ist ebenfalls zu entdecken.

Die Befunde der Reaktion von $O_2(^1\mathcal{A}_g)$ mit Isopropylat und hierzu durchgeführte Vergleichsversuche zeigen, daß Abbauprodukte wie Formaldehyd und Essigsäure durch Autoxidationsprozesse entstehen. Die mit Isopropylat erzielten Ergebnisse bestätigen eine (intra- oder intermolekular ablaufende) α -H-Abstraktion sowie den Ausschluß der β -H-Abstraktion von Addukt-Anionen.

Eine Bildung von Carbonat (Nachweis als CO_2) in allen umgesetzten Alkoholatlösungen wird Autoxidationsprozessen zugeschrieben (Lit. 190). Der Versuch mit tert.-Butylat unterstreicht diese Aussage (siehe 3.3.2., S. 126).

4. ANHANG (zum THEORETISCHEN TEIL, Kapitel 2.)

4.1. Zur PROBLEMSTELLUNG (IV)

Wie die Untersuchungen zur photosensibilisierten Oxygenierung von TME (2.1.2., S. 51) und α -Terpinen (2.4.1., S. 75; 2.5.1., S. 81) in Gegenwart von Azidionen zeigten, wurde im Laufe der Versuche stets schon ein Teil der entstandenen Hydroperoxide reduziert.

Nach Tab. 5 (S. 52) wird deutlich, daß mit zunehmender Reaktionsdauer aus den primär gebildeten Hydroperoxiden die entsprechenden Alkohole entstehen *. Auch die Ergebnisse der analytischen Gaschromatographie nach Tab. 8 (S. 83) unterstreichen diesen Befund.

Da sich zunächst die Hydroperoxide auch bei den Elektrolyseversuchen in geteilter Zelle überhaupt nicht fassen ließen, sondern stets die Azidoalkohole isoliert wurden, stand lange die Frage nach den Ursachen der Reduktion im Mittelpunkt des Interesses.

4.2. Elektrochemische Reduktion von 2-Azido-2,3-dimethylbutan-hydroperoxid-(3)

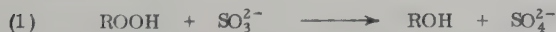
Bei Elektrolyseversuchen ist die Reduktion zu verstehen: An der Kathode werden Hydroperoxide in die entsprechenden Alkohole überführt. Dies läßt sich gaschromatographisch mit Photooxygenierungsprodukt 2.-3 (siehe 2.1.2., S. 51) leicht verfolgen; durch Elektrolyse mit Natriumazid in ungeteilter Zelle bildet sich Azidoalkohol 2.-4.

Ein Flächenverhältnis der gaschromatographischen Peaks dieser beiden Verbindungen, das zu Beginn einer Elektrolyse etwa

$$\underline{3} : \underline{4} = 2.3 : 1$$

beträgt **, sinkt nach einer Elektrolysedauer (Leitsalz: NaN_3 , Lösungsmittel: MeOH;

* Vollständige Überführung von Hydroperoxiden wie 2.-3 in Alkohole wie 2.-4 erreicht man üblicherweise mit Natriumsulfit in wäßrig-methanolischer Lösung bei 293 K (Lit. 199).



Das gaschromatographisch ermittelte Flächenverhältnis von 3 : 4 nähert sich dabei dem Wert null (siehe Tab. 5, S. 52).

** Entsprechende Produktgemische entstehen durch photosensibilisierte Oxygenierungen mit TME in Gegenwart von Azid (siehe Tab. 5, S. 52).

2.6 Volt, 30 mA, 293 K) von 18.5 Stunden auf den Wert

$$\underline{3} : \underline{4} = 0.3 : 1$$

Auch im ^1H -NMR-Spektrum treten die Signale von 2.-4 anstelle derjenigen von 2.-3 auf (siehe 2.1.2., S. 53).

Noch deutlicher wird eine kathodische Reduktion von Azidohydroperoxid 2.-3, wenn zunehmend der Weg der anodisch gebildeten Verbindung zur Kathode behindert wird (siehe 2.2.2., S. 66). Statt des Azidoalkohols 2.-4, dem bei Elektrolyseversuchen in ungeteilter Zelle üblichen Produkt, wird mehr und mehr Azidohydroperoxid 2.-3 erhalten (vgl. 2.2.2., S. 64 und 2.2.3., S. 66).

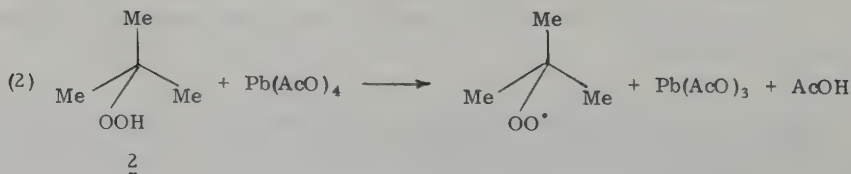
So einfach die Vorgänge zur Reduktion der Hydroperoxide bei Elektrolyseversuchen liegen, so vielschichtig sind die Gründe bei Photooxygenierungsversuchen (2.1.2., S. 51; 2.4.1., S. 75); dies wird nach den folgenden Untersuchungen und Literaturbefunden deutlich.

4.3. Zum Mechanismus der Hydroperoxid-Zersetzung

Die Aktivierungsenergien für den Zerfall von Alkylhydroperoxiden sind für zahlreiche Verbindungen bekannt (Lit. 200). Für tert.-Butylhydroperoxid (2) ist die O-O-Bindung besonders stabil und liegt mit 38.5 kcal/mol etwa 10 kcal/mol höher als diejenige anderer Alkylhydroperoxide.

Sowohl oxidierende als auch reduzierende Einelektronenübergänge können die Hydroperoxid-Zersetzung einleiten.

Mit Bleitetraacetat erfolgt ein oxidierender Zerfall von tert.-Butylhydroperoxid z.B. nach Gl. (2) (Lit. 201):



Die Reaktionen der Alkylperoxyradikale zu stabilen Produkten wurden von RUSSELL (Lit. 202) sowie BARTLETT und Mitarbeitern (Lit. 203) eingehend untersucht.

Eisen(II)-Verbindungen reagieren mit Hydroperoxiden wie tert.-Butylhydroperoxid durch reduzierenden Einelektronenübergang (Lit. 204), wobei primär Alkoxyradikale entstehen.



Von Lösungsmitteln, die als H-Donoren wirken (z.B. MeOH) abstrahieren die entstehenden Radikale Wasserstoff, wobei Alkohole und Lösungsmittelradikale gebildet werden. Zwei Lösungsmittelradikale, die in α -Stellung Wasserstoff tragen, können die Radikalkette durch Bildung von Disproportionierungsprodukten abbrechen; mit Cyclohexanol als H-Donor erwartet man z.B. hierbei Cyclohexanon, mit Methanol entsteht Formaldehyd.

4.4. Untersuchungsmethoden zur Reduktion von Hydroperoxiden

Zur Untersuchung der Reduktionsursachen von Azidohydroperoxiden in Photooxygenierungsreaktionen (siehe 2.1.2., S.51 und 2.4.1., S.75) dienten zwei leicht zugängliche Hydroperoxide als Modellverbindungen: Einmal das Allylhydroperoxid 2.-1 ($\equiv$ 1) zum andern das recht stabile tert.-Butylhydroperoxid (2).

Die Abnahme von 1 in Gegenwart von handelsüblichem Natriumazid wurde gaschromatographisch verfolgt, ebenso seine thermische Zersetzung.

Die Zusammensetzung und Menge gasförmiger Produkte wurde untersucht, außerdem wurden die in Lösung vorliegenden Produkte wie Aldehyde bzw. Ketone als Hydrazone gefällt und charakterisiert.

4.5. Reduktion der Hydroperoxide 1 und 2

4.5.1. Einfluß von Natriumazid auf die Reduktion von 1

Wurde Allylhydroperoxid 1 bei 294 K mit einer NaN_3 -Lösung behandelt, so konnte innerhalb von 25 Stunden bei einer gaschromatographischen Fehlergrenze von etwa 10% keine Reduktion des Hydroperoxides beobachtet werden (Kurve A). Dagegen wurde bei 319 K eindeutig eine Abnahme von Hydroperoxid 1 festgestellt (Kurve B). Eine rein thermische Behandlung von 1 in Lösung bei 317 K zeigte, daß das Hydroperoxid bei dieser Temperatur nicht zerfällt (Kurve C).

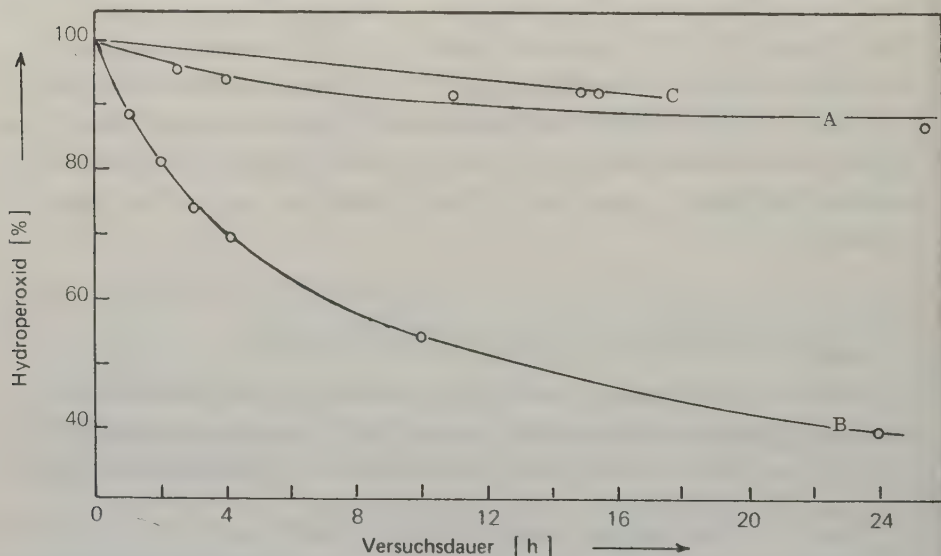


Abb. 27 Abnahme von Allylhydroperoxid 1 in Gegenwart von NaN_3 bei 294 K (Kurve A) und 319 K (Kurve B) sowie thermischer Zerfall von 1 bei 317 K (Kurve C)

Versuchsbedingungen:

A: 1.14 mol/l 1, 0.44 mol/l NaN_3 ; 6.0 ml MeOH : H_2O : n-Octanol-(1) = 4.5 : 0.5 : 1 (v:v:v).

B: 1.14 mol/l 1, 0.22 mol/l NaN_3 ; 12.0 ml MeOH : H_2O : n-Octanol-(1) = 9 : 1 : 2 (v:v:v).

C: 1.14 mol/l 1; 12.0 ml MeOH : H_2O : n-Octanol-(1) = 9 : 1 : 2 (v:v:v).

Mit diesen Befunden wird deutlich, daß Natriumazid (oder/und dessen Verunreinigungs-
spuren) die Reduktion von Hydroperoxid 1 (und vermutlich auch diejenige anderer Hydro-
peroxide) beeinflusst.

4.5.2. Untersuchung gasförmiger Produkte

Die gasförmigen Produkte wurden in einer Saunders-Taylor-Apparatur gemeinsam
gemessen * und anschließend für die Massenspektrometrie aufgefangen.

Tab.18 gibt Versuchsbedingungen und die gasförmigen Produkte an.

Folgende Aussagen leiten sich vom Vergleich der in Tab. 18 angegebenen gasförmigen
Produkte und -mengen ab:

- 1) Sofern Temperaturen unter 334 K gewählt werden, entstehen nur in Gegenwart von NaN_3 mit den Hydroperoxiden 1 oder 2 in nennenswertem Maße gasförmige Produkte (vgl. Red. 59 und Red. 18 sowie Red. 36 und Red. 39').
- 2) Bei Verwendung von nachgereinigtem NaN_3 (Reinigung durch Ionenaustausch) sinkt die gesamte Gasmenge verglichen mit handelsüblichem NaN_3 auf die Hälfte ab (nach Red. 51 und Red. 72').
- 3) Die Produktmenge der Gase nimmt linear mit der Zeit zu, was mit Hydroperoxid 2 durch die drei Ansätze von Versuch Red. 51 gezeigt wird.
- 4) Das Lösungsmittel und seine H-Donor-Eigenschaften beeinflusst in starkem Maße die Zusammensetzung der gasförmigen Produkte: In wäßriger Lösung erhält man über 80 % Sauerstoff (Red. 39); in Gegenwart von Methanol oder Cyclohexanol entsteht ausschließlich Methan und Stickstoff (Red. 18, Red. 51).

* Erfassungsgrenze etwa 10^{-6} mol Gas bei 298 K.

Tab. 18 Zur Reduktion von Hydroperoxiden am Beispiel der Modellverbindungen 1 und 2:
Menge und Zusammensetzung der gasförmigen Produkte

Versuch	A	B	C	D	E	F	G	MS
Nr. a	Typ Menge [mmol]	Menge [ml]	Typ Menge [mmol]	[K]	[h]	$\cdot 10^{-4}$ [mol]	qualitat. $\cdot 10^{-4}$ [mol] [%]	Nr.
Red. 59	1 8.0	MeOH/4.5 H ₂ O/0.5 3/1.0	-	316 $\pm$ 1	21.0	0.02	-	-
Red. 18	1 8.0	MeOH/4.5 H ₂ O/0.5 3/1.0	b	313 - 318	20.0	2.8	N ₂ , CH ₄	1
Red. 68	1 8.0	MeOH/4.5 H ₂ O/0.5 3/1.0	b	296 $\pm$ 1	20.0	0.69	N ₂ , CH ₄	15
Red. 36	2 12.0	H ₂ O/10.0	-	334 $\pm$ 1	24.5	0.05	-	-
Red. 43	2 18.0	MeOH/9.0 H ₂ O/1.0 4/1.9	-	334 $\pm$ 1	20.25	0.18	CH ₄	14
Red. 51	2 18.0	MeOH/9.0 H ₂ O/1.0 4/1.9	b	334 $\pm$ 1	20.0 (41.0 (90.5	1.13 1.4) 2.1)	CH ₄ N ₂ CO (max.)	MPI 1 40.2 0.045
Red. 72'	2 18.0	MeOH/9.0 H ₂ O/1.0 4/1.9	g	334 $\pm$ 1	20.0	0.63	CH ₄ , N ₂ , O ₂	17'
Red. 39'	2 12.0	H ₂ O/10.0	b	334 $\pm$ 1	20.0	3.8	O ₂ N ₂ CH ₄	MPI 2 81.2 9.6 9.1
Red. 41	-	H ₂ O/10.0	b	334 $\pm$ 1	21.5	-	-	-

Erläuterungen:

- A Eingesetztes Hydroperoxid
 B Lösungsmittel: 3 $\hat{=}$ n-Octanol-(1); 4 $\hat{=}$ Cyclohexanol
 C Eingesetztes Natriumazid
 Typ h handelsüblich
 Typ g nachgereinigt durch Ionenaustausch
 D Reaktionstemperatur
 E Reaktionsdauer
 F Gesamtgasmenge bei einer Probenentemperatur von 77 K
 G Zusammensetzung der Gase
 MS Massenspektrum
 a Protokollnummer
 b Bestimmungen am MPI in Mülheim/Ruhr

Die Bildung von Methan erfolgt durch β -Eliminierung von Methylradikalen; mit tert.-Butoxyradikalen beispielsweise:



Daneben wird nach Gl. (4) Aceton gebildet, das in der Lösung zurückbleibt (vgl. hierzu auch den Ausschluß der Superoxidanionbildung im Mechanismus der Reaktion von O_2 (14_g) mit Alkoholaten; 3.3.2., S. 126).

Die Entstehung von Stickstoff weist darauf hin, daß sich Azidionen an den Radikalreaktionen beteiligen. Da Reduktion der Hydroperoxide (4.5.1., S. 138) bzw. Bildung von gasförmigen Produkten (Tab. 18) nur in Anwesenheit von Azid zu beobachten ist, hat man einen Hinweis darauf, daß die Azidionen in reduzierenden Einelektronenübergängen mit Hydroperoxiden reagieren.



Die Azidradikale ergeben den massenspektrometrisch nachweisbaren Stickstoff.



Allerdings geht aus den Untersuchungen der gasförmigen Produkte hervor, daß ein beachtlicher Teil der Reduktion durch Spurenverunreinigungen im handelsüblichen NaN_3 hervorgerufen wird (vgl. Red. 51 und Red. 72').

4.5.3. Beitrag Eisen-katalysierter Hydroperoxid-Zersetzung

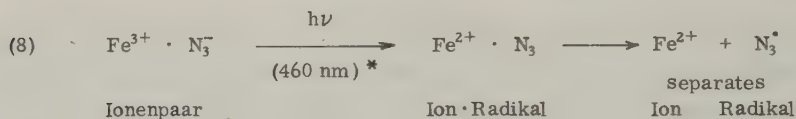
Wurde eine Lösung von handelsüblichem NaN_3 mit Sulfit behandelt, so ließ sich qualitativ zweiwertiges Eisen durch roten 1.10-Phenanthrolin-Komplex nachweisen (siehe experimenteller Teil, 7.3., S. 201). Nach einer Reinigung von NaN_3 durch Ionenaustausch waren die Eisenspuren unter die Nachweisgrenze gesunken.

Mit nachgereinigtem Azid verminderte sich die Gesamtgasmenge auf die Hälfte im Vergleich mit dem handelsüblichen NaN_3 . Eisen-katalysierte Hydroperoxid-Zersetzung trägt also offenbar in üblichen Natriumazidlösungen zur Reduktion der Hydroperoxide bei.

Die katalytische Reaktionsfolge wird durch Reduktion von dreiwertigem Eisen eingeleitet. Dies kann einmal durch Hydroperoxid nach Gl. (7) erfolgen (Lit. 191 a)



wonach Fe^{2+} die Reaktion nach den Gln. (3) und (9) fortsetzt, zum andern ist die photochemische Reduktion von dreiwertigen Eisen-Azidlösungen in Wasser bekannt (Lit. 148 a).



Auch hier schließt sich ein reduzierender Einelektronenübergang mit Hydroperoxiden nach Gl. (3) an.

Selbst in methanolischer Lösung kann dreiwertiges Eisen photochemisch reduziert werden (Lit. 205, 206).

4.5.4. Produkte in Lösung

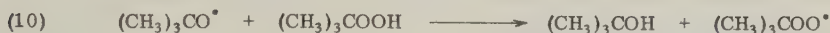
In Gegenwart von Lösungsmitteln (RH), die als brauchbare H-Donoren wirken, abstrahieren Alkoxyradikale Wasserstoff und bilden die entsprechenden Alkohole, z.B.



In Alkoholen entstehen durch Disproportionierung primär gebildeter $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{R}'-\text{OH}$ -Radikale Aldehyde bzw. Ketone. So konnte in Gegenwart von 4, einem relativ guten H-Donor, Cyclohexanon als Hydrazon, in methanolischer Lösung Formaldehyd als Hydrazon nachgewiesen werden.

* Wäßrige Eisen(III)-Azidlösungen zeigen bei 460 nm ein Absorptionsmaximum (Lit. 148 a).

Bei Reduktion von Hydroperoxid 2 in wäßriger Natriumazidlösung finden tert.-Butoxyradikale keine besseren H-Donoren als 2 selbst.



Wie festgestellt wurde entstanden bei der Weiterreaktion von zwei Peroxyradikalen vorwiegend Sauerstoffmoleküle (vgl. Red. 39', Tab. 18; Lit. 202, 203).



Außerdem stabilisierten sich tert.-Butoxyradikale nach β -Eliminierung von Methylradikalen zum Aceton, das in geringen Mengen aus der Lösung als Hydrazon ausgefällt werden konnte. Auch das dabei erwartete Methan wurde nachgewiesen (siehe MS Nr. MPI 2, Tab. 18).

4.6. Folgerungen aus den Untersuchungen zur Reduktion der Hydroperoxide 1 und 2

Wird bei den photosensibilisierten Oxygenierungen von TME (2.1.2., S. 51) und α -Terpinen (2.4.1., S. 75) handelsübliches NaN_3 (p.a. Merck) verwendet, so schleppt man stets Spuren von Eisen-Verbindungen in die Lösungen ein. Wie die vorangegangenen Untersuchungen mit 1 und 2 zeigen, spielt eine Eisen-katalysierte Zersetzung von Hydroperoxid eine wichtige Rolle, insbesondere dann, wenn bei Belichtungen ein 'optisches Fenster' um 460 nm die photochemische Reduktion des Eisen(III)-Azid-Ionenpaares (siehe Gl. (8)) erlaubt. Da BR und MB als Sensibilisatoren der Oxygenierungsversuche um 400 nm tatsächlich 'optische Fenster' aufweisen, liegt es nahe eine entsprechende Eisen-katalysierte Zersetzung von Hydroperoxidprodukten anzunehmen. Durch reduzierenden Ein-Elektronenübergang bilden sich daran anschließend mit zweiwertigen Eisenmolekülen analog der Gl. (3) Alkoxyradikale, die nach H-Abstraktion (z.B. von MeOH) in die entsprechenden Alkohole übergehen.

Neben photochemischer Reduktion von dreiwertigem Eisen können Hydroperoxidprodukte selbst seine Reduktion nach Gl. (7) einleiten.

Aus den vorangegangenen Untersuchungen werden außerdem Hinweise auf die Beteiligung der Azidionen an der Reduktion von Hydroperoxiden erhalten. Als zweite Ursache der

Reduktion von Hydroperoxidprodukten wird deshalb ein Prozeß nach Gl. (5) vermutet; es handelt sich ebenfalls um einen reduzierenden Einelektronenübergang bei dem Azidradikale gebildet werden, die außerdem Anlaß zur Erzeugung von massenspektrometrisch nachweisbarem Stickstoff geben.

Als eine dritte, nicht weiter untersuchte Ursache der Überführung von Hydroperoxiden in die Alkohole wird eine direkte Photolyse angenommen. Belichtet man z.B. tert.-Butylhydroperoxid (2) mit einer Wellenlänge von 313 nm, so tritt eine homolytische Spaltung der O-O-Bindung ein (Lit. 166 c). Absorbieren die Hydroperoxidprodukte von photosensibilisierten Oxygenierungen mit TME (2.1.2., S. 51) oder α -Terpinen (2.4.1., S. 75) im Bereich der optischen Fenster der Sensibilisatoren (BR, MB, beide um 400 nm), so ist ebenfalls eine O-O-Bindungsspaltung möglich. Anstelle der Hydroperoxide lassen sich dann nur die Alkohole isolieren.

Die erwähnten Vorgänge photochemischer und thermischer Reduktionen von Hydroperoxiden sind dafür verantwortlich, daß in den untersuchten Photooxygenierungen die primär gebildeten Azidohydroperoxide selbst entweder gar nicht oder nur schwer zu fassen waren; ehe ein Versuch der Isolierung begann, waren meist schon die Azidoalkohole entstanden.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

1.1. Herkunft und Reinheit der verwendeten Chemikalien

Methanol wurde vor Gebrauch mit Magnesium von Wasser befreit und über eine 1.5 m Silbermantelkolonne destilliert. Teilweise fand auch Methanol (p.a.) von MERCK (Darmstadt) Verwendung.

Wasser war durch Ionenaustausch gereinigt, Äther und Benzol über eingepreßtem Natrium getrocknet.

Deuteriertes Chloroform und Dimethylsulfoxid (beide Uvasol) stammten von MERCK (Darmstadt); DMSO- d_6 wurde vor Gebrauch über Molekularsieb ($4 \text{ \AA}$) getrocknet.

Alkohole wie tert.-Butylalkohol (99.5 %), Isopropanol (zur Rückstandsanalyse) und Benzylalkohol (99.5 %) standen als MERCK-Präparate zur Verfügung. Die Alkoholate von Isopropanol und Benzylalkohol wurden durch Auflösen von frisch geschnittenem Natrium hergestellt. Kalium-tert.-butylat entstand durch Auflösen von Kalium in tert.-Butanol oder wurde ebenfalls als MERCK-Präparat (95 %) verwendet.

Die sauerstoffhaltigen Gase N_2O , NO, NO_2 und CO wurden von der Fa. MESSER-GRIESHEIM in Stahlflaschen bezogen. Im einzelnen enthielten sie folgende Verunreinigungen:

N_2O ($\geq 99 \text{ Vol. \%}$):

CO	$\leq 10 \text{ vpm}$	CO ₂	$\leq 300 \text{ vpm}$
NO + NO ₂	$\leq 5 \text{ vpm}$	HCl	$\leq 1 \text{ vpm}$
NH ₃	$\leq 1 \text{ vpm}$	H ₂ S	$\leq 1 \text{ vpm}$
PH ₃	$\leq 0.1 \text{ vpm}$	AsH ₃	$\leq 0.05 \text{ vpm}$

NO ($\geq 99.85 \text{ Vol. \%}$)

N ₂	$\leq 1000 \text{ vpm}$	NO ₂	$\leq 50 \text{ vpm}$
N ₂ O	$\leq 200 \text{ vpm}$	CO ₂	$\leq 100 \text{ vpm}$

NO₂ ($\geq 98 \text{ Vol. \%}$):

HNO ₃	$\leq 1.5 \%$	H ₂ O	$\leq 0.5 \%$
------------------	---------------	------------------	---------------

CO (≥ 99.997 Vol.%):

N₂ ≤ 10 vpm

H₂O ≤ 5 vpm

O₂ ≤ 10 vpm

H₂ ≤ 1 vpm

CH₄ ≤ 1 vpm

KW ≤ 1 vpm

CO₂ wurde durch Verdampfen von festem CO₂ gewonnen, SO₂ durch Behandeln von Natriumsulfit mit Schwefelsäure in einer Kippschen Apparatur. Dimethylsulfoxid-Dämpfe wurden von einem DMSO-Vorrat abgesaugt; entsprechendes geschah mit Formaldehyd, das von getrocknetem Paraformaldehyd (getrocknet über P₂O₅) erhalten wurde. Nachgereinigter Sauerstoff und Stickstoff wurden von Fa. LINDE bezogen.

TME, das über p-Hydrochinon aufbewahrt wurde, stammte vom MPI in Mühlheim/Ruhr; es wurde üblicherweise vor Gebrauch unter Stickstoff destilliert und besaß danach eine Reinheit von etwa 95 % (hauptsächliche Verunreinigung: Allylalkohol 2.-2). Besonders reine Proben wurden durch PGC mit dem Gerät APG 402 (Hupe und BUSCH; Säule 2 m Silicon XE-60) erzielt.

α -Terpinen wurde ebenfalls vom MPI in Mühlheim/Ruhr zur Verfügung gestellt; vor Gebrauch wurde es stets Wasserdampf-destilliert (Reinheit etwa 95 %, Verunreinigungen hauptsächlich γ -Terpinen und p-Cymol).

Natriumazid (99 %) wurde von MERCK (Darmstadt) bezogen, ebenso der zur Reinigung von NaN₃ eingesetzte Ionenaustauscher I (stark sauer).

Bengalrosa (BR) lieferte in technischem Zustand Fa. EASTMAN KODAK (Rochester, U.S.A.), wasserfreies Methylenblau (MB) stammte von MERCK (Darmstadt).

Cyclohexanol (98 %) und sek.-Butanol (p.a.) waren MERCK-Präparate, 2-Cyclohexen-1-ol (96 %) wurde von EGA-Chemie (Steinheim) bezogen.

Allylhydroperoxid 2.-1, ein Produkt nach Lit. 139, wurde mit etwa 95proz. Reinheit (nach AGC) eingesetzt; es enthielt als Verunreinigung Allylalkohol 2.-2.

Tert.-Butylhydroperoxid (zur Synthese) war ein Präparat von MERCK-SCHUCHARDT; es besaß ≥ 14 % aktiven Sauerstoff und als Verunreinigungen Di-tert.-butylhydroperoxid sowie wenig Wasser und tert.-Butylalkohol.

Isobutenoxid stammte von BAYER, Kaliumsuperoxid von der Firma RESEARCH ORGANIC CHEMICAL Co./Sun Valley U.S.A.,

1.2. Physikalische Methoden und Meßgeräte

Infrarotspektroskopie: PERKIN-ELMER IR-Spektralphotometer, Modell 125.

Ultravioletspektroskopie: BECKMANN-UV-Spektrophotometer PMQ II sowie selbst-registrierendes UV-Spektrophotometer RPQ 20 A/C, Hersteller beidemale C. ZEISS.

Massenspektrometrie: Massenspektrometer MS 902, Hersteller AEI (Manchester, Großbritannien), ATLAS CH-5 (am MPI in Mühlheim/Ruhr) sowie VARIAN CH-7 (Institut für Anorganische Chemie, Universität München).

Präparative Schichtchromatographie (PSC) wurde mit Kieselgel F-254 (MERCK), Schichtdicke 0.5 mm, durchgeführt. Die Zonen wurden nach fallender Wanderungsgeschwindigkeit numeriert.

Zur Säulenchromatographie (SC) fand Kieselgel der Fa. WOELM (0.05-0.2 mm) Verwendung.

Destillationskolonnen: 1 m Drehbandkolonne, 1.5 m Silbermantelkolonne, 50 cm Spaltrohrkolonne (Typ MS-500); alle Fa. FISCHER (Bad Godesberg).

Präparative Gaschromatographie (PGC):

AUTOPREP A 700 (Hersteller VARIAN) und AUTOPREP 705 von Fa. WILKENS.

Als stationäre Phase der 6 m-Säule diente 10 % SE-52, Trägermaterial war Chromosorb W. Trägergas bei AUTOPREP A 700 war H_2 (Druck 5 at), bei AUTOPREP 705 war es N_2 (Strömung 400 ml/min). Säulentemperatur: Zwischen 363 K und 393 K; Einspritzblock etwa 50 K über der Säulentemperatur. APG 402 (Hersteller HUPE und BUSCH); Säule: 2 m Silicon XE-60.

Analytische Gaschromatographie (AGC):

Sofern nicht anders angegeben war das Trägergas Stickstoff; bei quantitativen Auswertungen der Chromatogramme wurden die Flächenfaktoren näherungsweise 1.0 gesetzt.

PERKIN-ELMER GC 116 mit einer 3 m Glassäule, die als Trägermaterial VARAPORT 30 (Fa. WGA, Düsseldorf) und als stationäre Phase 5 % Silicon XE-60 (Nitril) enthielt; Trägergas war Helium (Druck 2,5 at). Die Säulentemperatur lag zwischen 350 K und 380 K; Einspritzblock etwa 50 K über der Säulentemperatur.

PERKIN-ELMER F-20 mit 50 m Polypropylenglykol (PPG)-Glaskapillarsäule; Trägergas Stickstoff; Säulentemperatur 397 K.

VARIAN 1445 mit 50 m PPG-Glaskapillarsäule; Trägergas Stickstoff (Druck 1.35 at); Säulentemperatur 373 K bis 393 K, Injektor 430 K bis 450 K, Detektor 480 K. Strömungen: Säule 3.6 ml/min, Split 110 ml/min, Septum 21 ml/min, 'make up' 27 ml/min.

Kernresonanzspektrometer:

A-60 und EM-360 (Hersteller VARIAN) sowie HX-90-BRUKER (Institut für Organ. Chemie, TU-München). Lösungsmittel CDCl_3 , sofern nicht anders angegeben. Alle δ -Werte beziehen sich auf TMS als internen Standard.

Belichtungen wurden in einer Tauchlampenanordnung aus Solidexglas mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe HPK 125 W (PHILIPS) bei 293 K durchgeführt.

Elektrolysen erfolgten mit einem Gerät, Typ EN-401, der Fa. JANKE und KUNKEL (Staufen i. Breisgau); sie wurden bei 295 K ausgeführt.

Als Mikrowellengeneratur (2450 MHz) stand ein bis 200 W Ausgangsleistung stufenlos regulierbares Gerät, Typ Microtron 200 MK.2., der Fa. ELECTRO-MEDICAL SUPPLIES (Birkshire/England) zur Verfügung. Von derselben Firma stammte der Hohlraumresonator, Typ 216 L.

2. Darstellung einiger spezieller Verbindungen

2.1. 2,3-Dimethylbuten-(1)-hydroperoxid-(3) (2.-1)

Die Darstellung erfolgte durch photosensibilisierte Oxygenierung von TME nach Lit. 139.

3.56 g (42 mmol) durch PGC gereinigtes TME (mit APG 402) wurden in 120 ml sauerstoffgesättigtem Methanol in Gegenwart von 50 mg ($5 \cdot 10^{-2}$ mmol) BR als Sensibilisator 40 min lang belichtet. Die Sauerstoffaufnahme betrug insgesamt 920 ml (41 mmol). Das Lösungsmittel wurde abrotiert (15 Torr, < 298 K) und der Rückstand über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

Bei einem Druck von 13 Torr und einer Destillationstemperatur von 330 bis 332 K wurden 2.9 g (61 %) des Präparates isoliert. IR (Nr. 156): 3300 cm^{-1} (OOH-Valenzschwingung), 1640 cm^{-1} (C=C-Valenzschwingung);

$^1\text{H-NMR}$ (Nr. Hai 52): δ 1.36 ppm (s, 3- CH_3), 1.81/1.83 (m, 2- CH_3) 5.01 (m, 1-H), 6.62 (s, breit, 3-OOH);

Brechungsindex $n_D^{20} = 1.4420$; GC Nr. 137, 236;

Analyse (Nr. Hai 20'):

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ (116.16)	Ber.	C	62.04	H	10.41
	Gef.	C	61.92	H	10.35

2.2. 2,3-Dimethylbuten-(1)-ol-(3) (2.-2)

Die Darstellung erfolgte nach Lit. 207. Zu einer Ätherlösung (30 ml) von 3.0 g (26 mmol) 2,3-Dimethylbuten-(1)-hydroperoxid-(3) wurde eine Lösung von 6.8 g (26 mmol) Triphenylphosphin in Äther (60 ml) innerhalb von 30 min zugetropft. Der farblose Niederschlag aus Triphenylphosphinoxid, der sich abschied, wurde abgesaugt, dann der Äther des Filtrats abrotiert und der Rückstand bei 730 Torr und 379 K destilliert; hierbei wurden 1.5 g (58%) des Präparates erhalten.

IR (Nr. 159): 3350 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung), 1640 ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung);

$^1\text{H-NMR}$ (Nr. Hai 51): δ 1.32 ppm (s, 3- CH_3), 1.81 (m, 2- CH_3), 2.22 (s, 3-OH) 5.00/4.75 (m, 1-H);

Brechungsindex $n_D^{20} = 1.4320$; GC Nr. 156, 236.

2.3. 3-Azido-2,3-dimethylbutanol-(2) (2.-4)

Darstellung aus Tetramethyläthylenoxid

Die Oxidation von TME mit Peressigsäure führte zum Tetramethyläthylenoxid (siehe Lit. 208), welches analog zu Lit. 209 mit Azidionen behandelt wurde und den Azidoalkohol ergab.

16.0 g (190 mmol) destilliertes TME wurden in 30 ml destilliertem Methylenchlorid gelöst, mit 31.8 g (300 mmol) wasserfreiem Natriumcarbonat versetzt und langsam, innerhalb von 5 h, 13.6 g (180 mmol) Peressigsäure (34.0 g 40proz. Peressigsäure in Essigsäure) unter Rühren zugesetzt (Temperatur < 293 K). Nach weiteren fünf Stunden wurde mit 120 ml H_2O versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Eine fraktionierte Destillation des getrockneten und filtrierten Methylenchlorid-Extraktes erfolgte über eine 1 m Drehbandkolonne. Das Zwischenprodukt Tetramethyläthylenoxid destillierte

bei 362,5 bis 363 K. Die Ausbeute betrug 10,0 g (56 %).

$^1\text{H-NMR}$ (Nr. Hai 239): δ 1.31 ppm (s);

IR Nr. 286; MS Nr. 25; Brechungsindex $n_D^{25} = 1.3941$.

8.0 g (80 mmol) des Tetramethyläthylenoxids wurden in 17.0 ml Methanol und 8.0 ml Wasser mit 8.2 g (126 mmol) Natriumazid versetzt und zwei Tage bei 295 K, sodann 5 h bei 323 K geführt. Die Lösung wurde mit 80 ml kalt gesättigter NaCl-Lösung (H_2O) versetzt, mit Äther extrahiert, die Ätherphase getrocknet, filtriert, und der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen. Destillation des Rückstandes über eine 10 cm Vigreux-Kolonne bei 12 Torr schloß sich an; 1.9 g (17 %) des Azidoalkohols destillierten bei einer Temperatur von 341 bis 346 K.

IR (Nr. 287): 3460 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung), $2110\text{ (C-N}_3\text{)}$;

$^1\text{H-NMR}$ (Nr. Hai 240): δ 1.22 ppm (s, 2- CH_3), 1.33 (s, 3- CH_3), 2.05 (s, 2-OH);

Brechungsindex $n_D^{20} = 1.4580$; MS Nr. 26; GC Nr. 278, 286;

Analyse (Nr. Hai 25):

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}_3$ (143.19)	Ber.	C	50.33	H	9.15	N	29.34
	Gef.	C	50.72	H	9.29	N	28.86

2.4. 2-Azido-2,3-dimethylbutan-hydroperoxid-(3) (2.-3)

3.36 g (40 mmol) TME wurden in Gegenwart von 7.5 g (115 mmol) NaN_3 und 100 mg (0.35 mmol) MB in 200 ml sauerstoffgesättigter, wäßrig-methanolischer Lösung (80 ml H_2O /120 ml MeOH) 5.7 h lang belichtet. Die Sauerstoffaufnahme betrug während dieser Zeit 127 ml (5.7 mmol). Die Produktlösung wurde mit 200 ml kalt gesättigter NaCl-Lösung (H_2O) versetzt und mit Äther extrahiert. Der getrocknete und filtrierte Ätherextrakt wurde bei Normaldruck (Wasserbad $< 298\text{ K}$) abrotiert. Zurück blieben 70 mg Produkt, das nach GC-Analyse zu mehr als 90 % aus dem Azidohydroperoxid bestand; Ausbeute $> 63\text{ mg}$ (7 %).

IR (Nr. 261): 3350 cm^{-1} (OOH-Valenzschwingung), $2110\text{ (C-N}_3\text{)}$; GC (Nr. 276): PERKIN-ELMER GC 116, 3 m Glassäule mit Silicon XE-60 (Nitril) auf VARAPORT 30, Säulentemperatur 348 K, Trägergas He, Druck 2.5 kg/cm^2 ; Retentionszeit des Azidohydroperoxides 48 min (1);

$^1\text{H-NMR}$ (Nr. Hai 191): δ 1.31 ppm (s, 3- CH_3), 1.35 (s, 2- CH_3).

Da sich das Hydroperoxid bei Reinigungsoperationen leicht in den Alkohol umwandelte, wurde auf eine analysenreine Darstellung des Azidohydroperoxides verzichtet. Dagegen konnte durch gezielte Reduktion des Hydroperoxides mit Sulfid zum Alkohol die Identität des Präparates zusätzlich gezeigt werden (siehe 4.1., S. 135).

GC Nr. 279/279'; NMR Hai 196'.

2.5. Ascaridol (2.-11)

wurde durch photosensibilisierte Oxygenierung von α -Terpinen nach Lit. 164 hergestellt.

1.36 g (10 mmol) Wasserdampf-destilliertes α -Terpinen wurden in 200 ml sauerstoff-gesättigtem Methanol in Gegenwart von 50 mg ($5 \cdot 10^{-2}$ mmol) Bengalrosa (BR) belichtet. Innerhalb von 1.5 h betrug die O_2 -Aufnahme 209 ml (9 mmol). Das Lösungsmittel wurde abrotiert und das Rohascaridol über eine 10 cm Vigreux-Kolonne bei 0.1 Torr und unter Verwendung eines Wasserbades (kein Ölbad, da Explosionsgefahr wegen lokaler Überhitzung!) destilliert; beim Siedepunkt von 328 K wurden 1.0 g (60%) des Präparates erhalten; Erstarrungspunkt 275 K.

1H -NMR (Nr. Hai 231): δ 0.95/1.05 ppm (d, $J_{8,9;8,10} = 6.5$ Hz, 8- CH_3), 1.37 (s, 1- CH_3), 6.57/6.48 (dd, $J_{2,3} = 10$ Hz, 2-H, 3-H);

GC Nr. 261'; IR Nr. 276.

Eine anders geartete Darstellung von Ascaridol erfolgte nach Lit. 68. 2.5 g (18.4 mmol) α -Terpinen wurden in 10 ml Methanol einem Sauerstoffstrom ausgesetzt, der zuvor einer MWE unterworfen wurde. Zur Apparatur siehe Abb. 28 (S. 154); O_2 -Druck 4 Torr, Ausgangsleistung 100 W, Kühlung des Reaktionsgefäßes auf 220 K. Nach 16 h Reaktionsdauer wurde Methanol abrotiert (15 Torr, < 298 K) und das Produkt (Ascaridol) destilliert; Sdp. 320-321 K/0.01 Torr, 1.98 g (64%); Erstarrungspunkt 275 K.

1H -NMR (Nr. Hai 232): δ 0.94/1.05 ppm (d, $J_{8,9;8,10} = 6.5$ Hz, 8- CH_3), 1.37 (s, 1- CH_3), 6.46/6.43 (dd, $J_{2,3} = 10$ Hz, 2-H, 3-H);

GC Nr. 214"; IR Nr. 222.

2.6. 1.2:3.4-cis-Diepoxy-p-menthan (2.-12)

Photolytische oder thermische Zersetzung von Ascaridol führte zu diesem Produkt (Lit. 167). Eine zur Darstellung von Ascaridol analoge Belichtung dauerte hierbei 25 h,

wobei nach 5 h weitere 50 mg BR zugesetzt wurden. Nach Abrotieren des Lösungs-
mittels wurde das Diepoxid durch PGC (AUTOPREP 705, 6 m Silicon XE-60) isoliert.
¹H-NMR (Nr. Hai 212): δ 0.87/0.97, 0.91/1.01 ppm (dd, 8-CH₃), 1.33 (s, 1-CH₃), 3.07
(s, 2-H, 3-H);

MS (Nr. 20): m/e (Massenauswahl) = 168 (M⁺, 36%), 153 (M⁺-CH₃, 10%) 125 (M⁺-C₃H₇,
74%), 43 (C₃H₇, 100%);

IR Nr. 269, GC Nr. 275 (2), 318.

2.7. 2-Azido-p-menth-3-en-1-ol (2.-16), 3-Azido-p-menth-1-en-4-ol (2.-15a)

im Gemisch mit 1-Azido-p-menth-2-en-4-ol (2.-15b) und p-Menth-2-en-1,4-diol
(2.-14) *

wurden aus einem Gemisch von p-Menthenderivaten durch Destillation an einer Spaltrohr-
kolonne und durch PGC gewonnen.

Das p-Menthen-Gemisch wurde wie folgt hergestellt *: 12.6 g (75 mmol) Ascaridol und
39.3 g (150 mmol) Triphenylphosphin wurden in 500 ml Benzin (Sdp. 383-413 K) 60 Stun-
den bei 363 K gerührt, wobei ein Gemisch von p-Menthenoxiden entstand (nach Lit. 169).
Die peroxidfreie Lösung wurde durch Destillation an einer 60 cm langen Füllkörperko-
lonne im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit, ausgeschiedenes Triphenyl-
phosphinoxid abfiltriert, und die p-Menthenoxide an einer Spaltrohrkolonne destilliert;
Sdp. 313-314 K/0.2 Torr, 8 g (70%); Brechungsindex $n_D^{20} = 1.4689$.

7.6 g (50 mmol) der p-Menthenoxide wurden in 100 ml 80proz. Äthanol mit 4.7 g
(72 mmol) Natriumazid und 4.3 g (79 mmol) Ammoniumchlorid zusammengegeben und
unter Rühren 24 Stunden auf 353 K erwärmt. Nach Verdünnung mit 300 ml Wasser wurde
mit Äther extrahiert, und dann der Äther abrotiert. Zurück blieb ein Gemisch von 6.4 g
p-Menthenderivaten, die durch Spaltrohr-Destillation und durch PGC getrennt wurden.

16: Sdp. 381 bis 383 K/0.5 Torr; Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5013$; ¹H-NMR Archiv-Nr.
16369, MPI Mülheim/Ruhr (vgl. 5.4.1., S. 175);

* Diese Darstellung wurde von G. SCHADE am MPI in Mülheim/Ruhr ausgeführt.

Analyse:

$C_{10}H_{17}ON_3$ (195.3)	Ber.	C	61.51	H	8.78	N	21.52
	Gef.	C	61.46	H	8.67	N	21.43

15 a und 15 b: Sdp. 371 K/0.5 Torr; Brechungsindex $n_D^{20} = 1.4997$;

1H -NMR Archiv-Nr. 16325, MPI Mülheim/Ruhr (vgl. 5.4.1., S. 175);

Analyse:

$C_{10}H_{17}ON_3$ (195.3)	Ber.	C	61.51	H	8.78	N	21.52
	Gef.	C	61.43	H	8.69	N	21.44

14: PGC; Umkristallisieren aus Methanol, Schmp. 370-372 K; IR (als Schmelze, MPI Mülheim/Ruhr): 3600 cm^{-1} , 3460 (OH-Valenzschwingung); keine Azidbande (um 2100 cm^{-1}); 1H -NMR Archiv-Nr. 16467, MPI Mülheim/Ruhr (vgl. 5.4.1., S. 175);

Analyse:

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.3)	Ber.	C	70.55	H	10.66
	Gef.	C	70.45	H	10.59

2.8. 18-Krone-6

Die Herstellung dieses Kronenäthers erfolgte nach Lit. 196 aus Triäthylenglykol-dichlorid und Triäthylenglykol in wässriger Tetrahydrofuranlösung mit Kaliumhydroxid als Base. Der Kronenäther wurde über seinen Acetonitrilkomplex gereinigt; ein halber Literaturansatz ergab 13.5 g (14 %) farbloses, kristallines Produkt.

1H -NMR (Hai 242): δ 3.70 ppm (s);

IR Nr. 289.

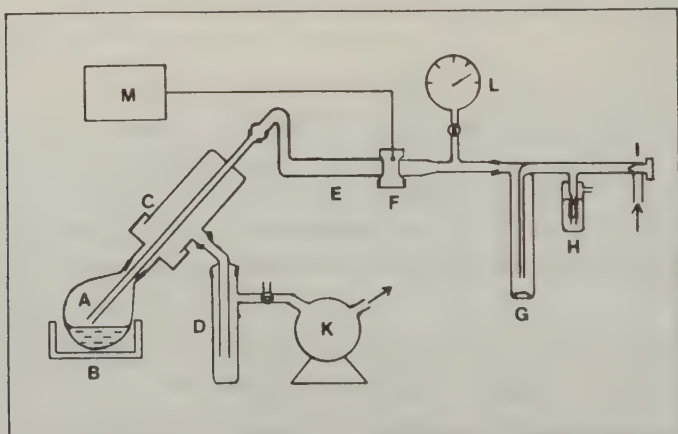
2.9. Cyclopentylazid (2.-21)

Das Präparat wurde nach Vorschrift Lit. 210 hergestellt *. Cyclopentyljodid wurde mit Azid behandelt.

* Herrn J. Harnisch danke ich für eine zur Verfügung gestellte Probe.

3. Mikrowellenentladung von sauerstoffhaltigen Gasen

Zur MWE sauerstoffhaltiger Gase wurde eine Apparatur zusammengestellt, die in Abb. 28 wiedergegeben ist (vgl. dazu Lit. 6, 8, 69, 211).



A Reaktionsgefäß
B Kühlfalle (Dewar)
C Rotationsverdampfer
D Kühlfalle
E Entladungsrohr (Quarz)
F Hohlraumresonator

G Quecksilbervorrat
H Überdruckventil
I Nadelventil
K Öl-Rotations-Pumpe
L Dosenmanometer
M Mikrowellengenerator

Abb. 28 Apparative Anordnung zur MWE von sauerstoffhaltigen Gasen

Zum Singulett-Sauerstoff-Nachweis diente üblicherweise eine auf 220–226 K gekühlte Lösung von 2,5 g (18,4 mmol) α -Terpinen in 10 ml Methanol (Kühlung durch LAUDA Ultra-Kryostat). Der Druck des Gasstromes lag während der Versuche an der Meßstelle zwischen 0,5 und 4 Torr. Kühlung der Entladungszone erfolgte durch einen Preßluftstrom. Beim Zünden der MWE des Gases mit einer Teslaspule wurde der Hohlraumresonator vom Mikrowellengenerator mit 20–30 W Ausgangsleistung gespeist. Nach dem Auftreten einer Leuchterscheinung wurde diese mit Hilfe der Rändelschraube des Hohlraumresonators auf größte Brillanz gebracht, wobei die reflektierte Energie auf ein Minimum sank. Die Ausgangsleistung des MW-Generators wurde, sofern nicht anders angegeben, auf 100 W eingestellt und der Hohlraumresonator erneut abgestimmt:

die 'Reflected Power' betrug normalerweise weniger als 1 W (eine 50 W Schutzschaltung war im MW-Generator eingebaut).

Zur Entfernung von O-Atomen aus dem Plasma der sauerstoffhaltigen Gase diente ein gelber Ring von Quecksilberoxid an der Entladungszone, der durch einen Quecksilber-Vorrat in der Apparatur bei einer MWE von Sauerstoff entstand (vgl. Lit. 119).

Die Kühlfalle vor der Öl-Rotations-Pumpe war während des Versuches mit Aceton/Trockeneis-Mischung gekühlt.

3.1. Mikrowellenentladung von Sauerstoff

Die Bildung von Ascaridol durch MWE von O_2 wurde schon unter 2.5.(S. 151) beschrieben; allgemeine Versuchsangaben siehe 3.(S. 154) und Tab. 3 (S. 42). Nach 16 h betrug die Ausbeute der vereinigten Lösungen aus Kühlfalle und Reaktionsgefäß 1.98 g (64 %) Ascaridol.

3.2. Mikrowellenentladung von CO_2

Zur Arbeitsweise vgl. Lit. 17 sowie 3.(S.154) und Tab. 3 (S.42).

Nach einer Versuchsdauer von 16 h bei einem Druck von 4 Torr wurden die vereinigten Lösungen des Reaktionsgefäßes und der Kühlfalle abrotiert, und der Rückstand über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert; Sdp. 321 K/0.01 Torr. Es folgte eine Ascaridol-ausbeute von 740 mg (24 %).

IR Nr. 225; NMR Nr. Hai 79.

3.3. Mikrowellenentladung von N_2O

Zur Arbeitsweise vergleiche 3.(S. 154) sowie Tab. 3 (S. 42).

Nach einer Versuchsdauer von 16 h (Druck 4 Torr) wurden die vereinigten, bei 220 K hellblauen Lösungen aus Kühlfalle und Reaktionsgefäß nach dem Abrotieren von Methanol über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert; Sdp. 318 K/0.005 Torr. Die Ascaridol-ausbeute betrug 0.6 g (20 %). Beim Erwärmen der durch einkondensiertes N_2O_3 hellblauen Reaktionslösung über 263 K änderte sich die Farbe nach gelb; es traten nitrose Gase aus der Lösung aus.

IR Nr. 228; NMR Nr. Hai 80; GC Nr. 214''.

3.4. Mikrowellenentladung von NO

Zur Arbeitsweise vgl. 3. (S.154) und Tab. 4 (S.44).

Die Versuchsdauer betrug 16.5 h bei einem Druck von 3-4 Torr. Die bei 223 K hellblauen Lösungen aus Reaktionsgefäß und Kühlfalle wurden vereinigt, Methanol am Rotationsverdampfer abgezogen (15 Torr, < 303 K) und danach überschüssiges α -Terpinen abdestilliert. Nach AGC enthielt ein Rückstand von 0.25 g als Hauptprodukt Ascaridol; das Destillationsgut wies ebenfalls etwas Ascaridol auf, so daß eine Ascaridolmenge von insgesamt etwa 0.25 g (8 %) resultierte.

IR Nr. 247; GC Nr. 214 (PERKIN-ELMER GC 116, Säule 0.7 m Apiezon L), 214¹ (VARIAN 1440, 2 m Glassäule, 3 % OV 17 auf VARAPORT 30).

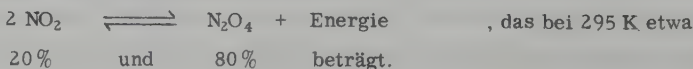
3.5. Mikrowellenentladung von NO₂

Zur Arbeitsweise vgl. 3. (S.154) und Tab. 4 (S. 44).

Da der Siedepunkt von NO₂ bei 295.4 K liegt mußte die Zuleitung sowie die Vorratsflasche ständig durch Heißluftgebläse erwärmt werden um die Verdampfungswärme zuzuführen; kritisch war besonders das Reduzierventil am Einlaß der MWE-Apparatur. Da NO₂ in das Reaktionsgefäß und die Kühlfalle einkondensierte, wurde die MWE-Apparatur vor Beginn des Versuches nur kurz gespült. An der Meßstelle stieg beim Zünden der Druck von 2 Torr auf 6 Torr an *, und die Abstimmung des Hohlraumresonators mußte erneut vorgenommen werden. 1.36 g (10 mmol) α -Terpinen in 10 ml Methanol wurden 20.4 h einer MWE von NO₂ ausgesetzt. Im Reaktionsgefäß befand sich danach ein zweiphasiges Gemisch, das sofort gaschromatographisch mit einer 50 m PPG-Glaskapillarsäule untersucht wurde. Die untere Phase enthielt, durch Mischidentifizierung nachgewiesen, Ascaridol als Produkt; die obere Phase zeigte nur sehr wenig davon.

GC Nr. 336/337 (VARIAN 1445, 50 m PPG-Glaskapillarsäule auf VARAPORT 30).

* Zum Teil bedingt durch das Gleichgewicht



3.6. Mikrowellenentladung von SO_2

Zur Arbeitsweise vgl. 3. (S. 154) und Tab. 4 (S. 44).

In einem KIPPSchen Apparat wurde SO_2 aus Natriumsulfit und Schwefelsäure hergestellt *. Während des 18 h dauernden Versuches wurde ein Druck von 2-4 Torr aufrecht erhalten. Nach üblicher Aufarbeitung der vereinigten Lösungen aus Kühlfalle und Reaktionsgefäß wurde lediglich wenig α -Terpinen und p-Cymol (Verunreinigung von α -Terpinen) als Destillationsgut erhalten; zurück blieb ein schwarzer Teer, dessen Wasserextrakt stark sauer war (pH-Wert 2). Aus dem mit 2n-HCl versetzten Wasserextrakt konnte mit Bariumchloridlösung ein farbloser, unlöslicher Niederschlag von Bariumsulfat ausgefällt werden.

IR Nr. 239, 240; 310 (p-Cymol).

Ein dichter, gelber Niederschlag an der Entladungszone schmolz zwischen 385-388 K, ein Natriumaufschluß des Niederschlages diente als Schwefelnachweis (Fällung von PbS mit $\text{PbNO}_3/\text{HNO}_3$).

Analyse (Nr. Hai 24): S 82,42 %.

3.7. Mikrowellenentladung von DMSO

Zur Arbeitsweise vgl. 3. (S. 154) und Tab. 4 (S. 44).

Knapp vor der Entladungszone wurde mit der MWE-Apparatur ein auf 296 K thermostatierter DMSO-Vorrat verbunden.

* In anderen Versuchen wurde SO_2 aus einer Vorratsflasche entnommen.

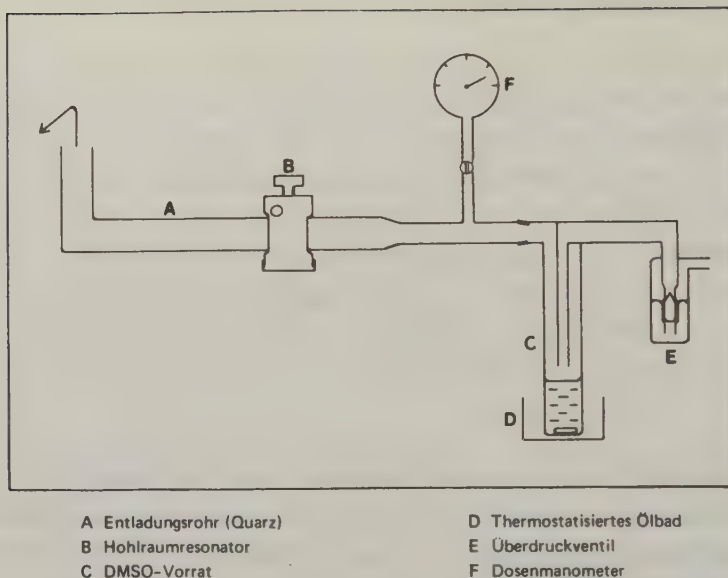


Abb. 29 Apparative Anordnung zur MWE von DMSO

An der Meßstelle erreichte der Druck etwa 0.5 Torr; innerhalb von zwei Stunden bildete sich eine dichte Kohlenstoffschicht an der Entladungszone, die eine Leuchterscheinung zum Erlöschen brachte und dafür selbst zum Glühen kam.

Aufarbeitung der α -Terpinenlösung durch Abrotieren von Methanol (15 Torr, < 303 K); Ascaridol wurde nicht festgestellt.

GC Nr. 211, 212 (PERKIN-ELMER GC 116, Säule 0.7 m Apiezon L).

3.8. Mikrowellenentladung von H_2CO

Zur Arbeitsweise vgl. 3. (S. 154) und Tab. 4 (S. 44).

Paraformaldehyd wurde über P_2O_5 getrocknet; ein Vorrat davon war unmittelbar mit der Entladungszone verbunden (entsprechend Abb. 29). Das Vorratsgefäß wurde auf 333 K thermostatisiert. Der Druck erreichte etwa 0.5 Torr an der Meßstelle. Nach 16 h war Ascaridol durch übliche destillative Aufarbeitung nicht zu entdecken. An der Entladungszone befand sich ein Kohlenstoff-Niederschlag.

Ein Versuch mit 4.0 ml α -Terpinen im Reaktionsgefäß (ohne MeOH) führte zu einem zweiphasigen Reaktionsgemisch. Die obere Phase bestand aus α -Terpinen die untere Phase nach IR-spektroskopischem Vergleich aus Wasser.

IR Nr. 242 (untere Phase), 243 (H_2O), 244 (Destillationsgut), 245 (Rückstand);

1H -NMR Nr. Hai 81;

Analyse (Nr. Hai 23): C 98.78 H 1.05.

3.9. Mikrowellenentladung von CO

Zur Arbeitsweise siehe 3. (S. 154) und Tab. 4 (S. 44).

Während des Versuches wurde ein Druck von 2.5 Torr an der Meßstelle abgelesen. Versuchsdauer 19 h; die Lösungen aus dem Reaktionsgefäß und der Kühlfalle wurden getrennt untersucht. Nach Entfernung von Methanol am Rotationsverdampfer (15 Torr, < 298 K):

Reaktionsgefäß

Rückstand etwa 700 mg; kein Ascaridol zu entdecken; enthielt einen Ruß-Niederschlag; GC Nr. 342 (VARIAN 1445, 50 m PPG-Glaskapillarsäule).

Kühlfalle

Rückstand etwa 100 mg, Ascaridol-haltiges Produkt; GC Nr. 343 (VARIAN 1445, 50 m PPG-Glaskapillarsäule).

An der Entladungszone wurde ein lockerer schwarzer Niederschlag gefunden, der während des Versuches teilweise bis ins Reaktionsgefäß befördert wurde und dort als 'Aktivkohle' Ascaridol gebunden hatte (siehe GC Nr. 342 bis 346).

Analyse (Nr. Hai 26): C 92.50 H 0.83

Deshalb konnte nur in der Niederschlag-freien Kühlfalle bei einem von vier Versuchen Ascaridol gaschromatographisch entdeckt werden.

4. Photosensibilisierte Oxygenierungen

Die photosensibilisierten Oxygenierungen wurden in einer Tauchlampenanordnung aus Solidexglas nach SCHENCK (Lit. 212) ausgeführt; das Fassungsvermögen des Belichtungsgefäßes betrug etwa 500 ml.

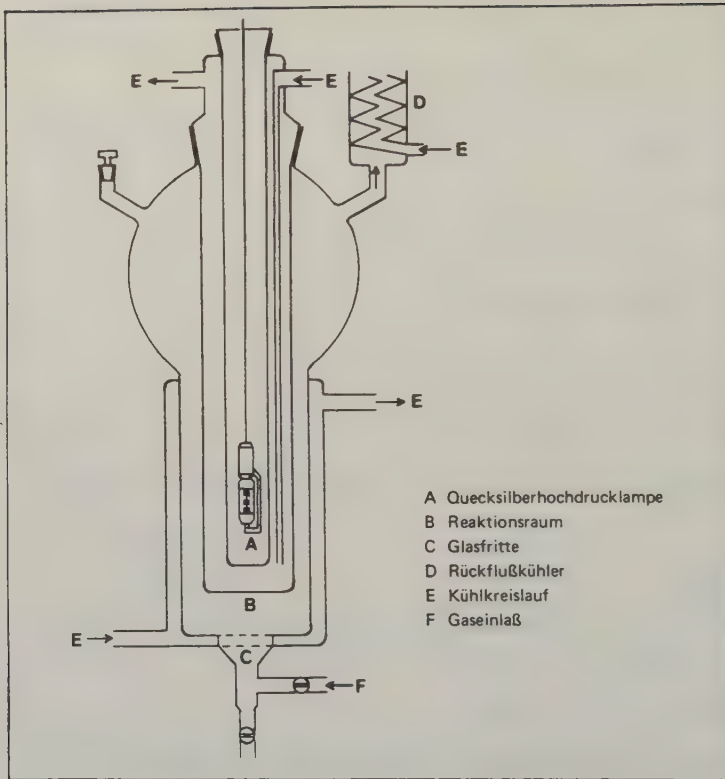
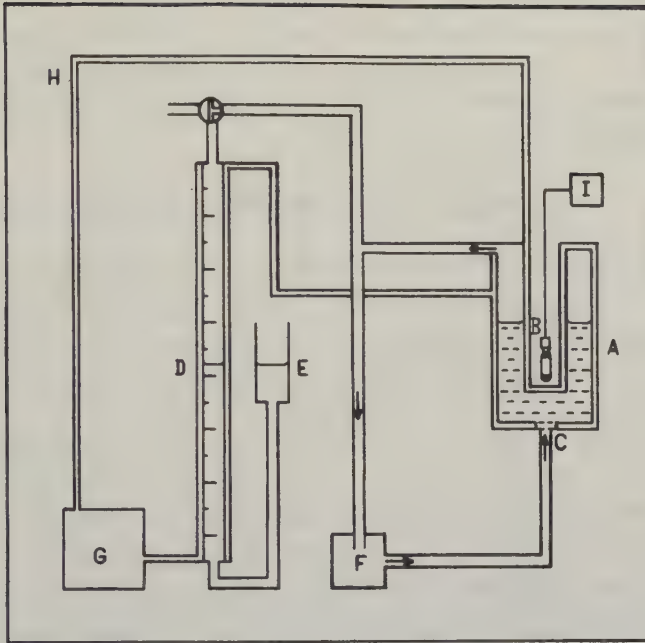


Abb. 30 Belichtungsgefäß

Als Lichtquelle diente eine Quecksilber-Hochdrucklampe HPK 125 W (PHILIPS). Das Belichtungsgefäß stand mit einer Gasbürette D (Abb. 31) in Verbindung, mit deren Hilfe manuell die O_2 -Aufnahme und Aufnahmegeschwindigkeit verfolgt werden konnte. Mit einer Gummimembranpumpe F wurde der Sauerstoff während eines Versuches in geschlossenem Kreislauf durch die Glasfritte C und die Lösung gefördert, was kräftige Turbulenz verursachte. Der aufgenommene Sauerstoff wurde durch den O_2 -Vorrat aus der Gasbürette D nachgeliefert. Die Thermostatisierung des geschlossenen Kühlkreislaufes H erfolgte mit einem LAUDA Thermostat G; die Photooxygenierungen wurden bei 293 K durchgeführt.



- | | | | |
|---|-------------------|---|-----------------------------|
| A | Belichtungsgefäß | F | Gummimembranpumpe |
| B | Belichtungsquelle | G | Thermostat |
| C | Glasfritte | H | Geschlossener Kühlkreislauf |
| D | Gasbürette | I | Drosselspule |
| E | Ausgleichsgefäß | | |

Abb. 31 Belichtungsapparat zur Messung der O_2 -Aufnahme

Die spektrale Energieverteilung der verwendeten Lichtquelle ist in Tab. 19 wiedergegeben.

Tab. 19 Spektrale Energieverteilung der Quecksilber-Hochdrucklampe HPK 125 W (PHILIPS) nach Lit. 213

Wellenlänge [nm]	Anteil der Emission in [%]
248	2
258	3
265	36 *
270	9
275	2
280	3
289	18
297	5
302	12
313	31
334	26
366	62
405/8	34
436	57
492	2
546	100
578	95

* Linie und Kontinuum

Mit einem Innendurchmesser des Belichtungsgefäßes von 8.0 cm und dem Lampenschacht-Durchmesser von 5.0 cm erreichte die Schichtdicke der Lösung 1.5 cm. Übliche BR-Konzentrationen lagen bei $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Mit einer Molextinktion von $\epsilon = 1180$ l/mol · cm bei 366 nm (Berechnung nach UV Nr. 5) konnte für die 366 nm-Emission der Hochdrucklampe beispielsweise keine Totalabsorption erreicht werden (errechnete Extinktion $\log I_0/I = 0.09$).

UV Nr. 5.

Die Konzentrationen von MB lagen bei $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l, und die Molextinktion bei 366 nm war nach Spektrum UV Nr. 6 $\epsilon = 765 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$. Für 366 nm betrug folglich die Extinktion $\log I_0/I = 0.23$; auch hier fand keine Totalabsorption statt.

UV Nr. 6.

4.1. Photooxygenierungen von 2,3-Dimethyl-2-buten (TME)

Eine Photooxygenierung von TME zum 2,3-Dimethylbuten-(1)-hydroperoxid-(3) wurde unter 2.1.(S. 148) beschrieben.

In Gegenwart von Natriumazid und mit MB als Sensibilisator entstand 2-Azido-2,3-dimethylbutan-hydroperoxid-(3) (siehe 2.4.,S. 150).

Belichtung mit BR als Sensibilisator

Eine typische Photooxygenierung von TME in Anwesenheit von Azid und mit BR als Sensibilisator wurde wie folgt durchgeführt:

4.2 g (50 mmol) destilliertes TME wurde in 200 ml O_2 -gesättigter, wäßrig-methanolischer Lösung (80 ml H_2O /120 ml MeOH) in Gegenwart von 6.5 g (100 mmol) Natriumazid und 50 mg ($5 \cdot 10^{-2}$ mmol) BR 21 h belichtet. Die O_2 -Aufnahme betrug 224 ml (10 mmol).

Die Reaktionslösung wurde mit 200 ml kalt gesättigter NaCl-Lösung versetzt und anschließend mit Äther extrahiert (4 x 80 ml). Nach Trocknung und Filtration wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei Normaldruck ($< 298 \text{ K}$) abgezogen. Als Produkt erhielt man 550 mg Gemisch von Allylhydroperoxid 2.-1, Allylalkohol 2.-2, Azidohydroperoxid 2.-3 und Azidoalkohol 2.-4, wobei der Anteil von (2.-3 + 2.-4) nach gaschromatographischer und ^1H -NMR-spektroskopischer Auswertung etwa 1/4 des Produktgemisches erreichte.

GC Nr. 283/282, 284/287, 278 (PERKIN-ELMER GC 216, 3 m Glassäule Silicon XE-60 (Nitril) auf VARAPORT 30, Trägergas He);

^1H -NMR (Nr. Hai 200).

Reduktion mit Sulfit

Die Reduktion des Produktgemisches mit Sulfit ergab aus Azidohydroperoxid 2.-3 den Azidoalkohol 2.-4. 0.2 g des Produktgemisches wurden dazu mit 2.0 g (14 mmol) wasser-

freiem Natriumsulfit in 6 ml Wasser und 9 ml Methanol bei 273 K zunächst 1 h gerührt und dann bei Raumtemperatur weitere 28 h. Die Lösung wurde anschließend mit 100 ml kalt gesättigter NaCl-Lösung versetzt und mit Äther extrahiert (4 x 80 ml). Nach Trocknung und Filtern wurde der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen (15 Torr, < 298 K); zurück blieben 120 mg Produkt, das nach GC-Untersuchungen neben etwas Äther und wenig Allylalkohol 2.-2 nur aus Azidoalkohol 2.-4 bestand.

GC Nr. 285/289 (PERKIN-ELMER GC 216, 3 m Glaskapillarsäule Silicon XE-60 (Nitril) auf VARAPORT 30, Trägergas He);

¹H-NMR (Nr. Hai 201): hauptsächlich Signale von 2.-4, δ 1.21 ppm (s, 2-CH₃), 1.32 (s, 3-CH₃).

Fertigung einer Glassäule für die GC

Zur schonenden Untersuchung von Azidohydroperoxid 2.-3 wurde eine 3 m Glassäule angefertigt mit 5 Gew.-% Silicon XE-60 (Nitril) auf dem Trägermaterial VARAPORT 30 (Außendurchmesser der Säule 0,8 cm, Innendurchmesser 0,3 cm). 20,0 g VARAPORT 30 (80/100 Mesh; Fa. WGA, Düsseldorf) wurden in 75 ml gereinigtem Methylenchlorid mit 1,0 g Silicon XE-60 (Nitril) (Fa. VARIAN AEROGRAPH, Californien) in einem 250 ml Rundkolben zusammengegeben und entgast (siehe 7.3., S.199); das Lösungsmittel überdeckte gerade das Trägermaterial. Nach 48 h wurde Methylenchlorid im Wasserstrahlvakuum unter N₂-Strom abrotiert. Die Glassäule wurde mit dem trockenen Material dicht gefüllt. Ausheizen der Säule erfolgte 12 h lang bei 478 K unter N₂-Strom, sodann weitere 12 h bei 463 K. Der GC-Test zeigte, daß die Verbindungen TME, 2.-1, 2.-2, 2.-3 und 2.-4 getrennte Peaks lieferten.

GC Nr. 236, 280/281.

4.1.1. Behandlung von 2,3-Dimethylbuten-(1)-hydroperoxid-(3) (2.-1) mit Natriumazid

In einem 50 ml Kölbchen mit am Boden eingeschmolzener Glasfritte zum Gaseinlaß wurde 2,5 ml (20 mmol) Allylhydroperoxid 2.-1 in 12,5 ml Wasser mit 0,65 g (10 mmol) Natriumazid zusammengegeben; ein Sauerstoffstrom wurde in die Lösung eingeleitet und die Temperatur mit einem LAUDA Thermostat während des Versuches auf 314 K gehalten. Nach 21 h begann die Aufarbeitung der Lösung durch Zugabe von 60 ml kalt gesättigter NaCl-Lösung; Extraktion mit Äther schloß sich an. Dem Trocknen der Äther-

phase folgte Filtration und das Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (15 Torr, < 298 K). Zurück blieben 1.8 g Extrakt. Nach PGC (AUTOPREP 705) wurden die beiden Produktgemischspeaks gesammelt und IR-spektroskopisch untersucht. Eine Azidbande um 2100 cm^{-1} trat nicht auf.

IR Nr. 184, 185.

4.2. Photooxygenierungen von α -Terpinen (2.-10)

Die Bildung von Ascaridol (2.-11) durch photosensibilisierte Oxygenierung von α -Terpinen (2.-10) wurde unter 2.5 (S.151) beschrieben. Lange Belichtungszeit führte, wie unter 2.6 angeführt, zu 1.2 : 3,4-cis-Diepoxy-p-menthan (2.-12).

Die Sauerstoffaufnahme einer Lösung von beispielsweise 1.36 g (10 mmol) α -Terpinen und 100 mg (0.1 mmol) BR in 100 ml Methanol und 100 ml Wasser betrug (siehe Kurve A, Abb. 6, S. 76):

Belichtungsdauer	[min]	9	12	18	24	36	54	112	122	262
O ₂ -Aufnahme	[ml]	165	171	179	185	191	198	212	215	224

Belichtung von α -Terpinen in Gegenwart von Natriumazid

Ein gleicher Ansatz, jedoch mit 1.30 g (20 mmol) Natriumazid führte zu folgender Sauerstoffaufnahme (siehe Kurve B, Abb. 6, S. 76):

Belichtungsdauer	[min]	19	22	27	37	47	57	67	77	392	412	482
O ₂ -Aufnahme	[ml]	25	28	34	40	45	49	53	57	124	127	136

2.72 g (20 mmol) α -Terpinen (2.-10) wurden in 200 ml O₂-gesättigter, wäßrig-methanolischer Lösung (120 ml H₂O/80 ml MeOH) zusammen mit 6.51 g (100 mmol) Natriumazid und 50 mg ($5 \cdot 10^{-2}$ mmol) BR in der Tauchlampenanordnung 5 h 20 min lang belichtet. Die O₂-Aufnahme betrug dabei 268 ml (12 mmol).

Belichtungsdauer	[min]	10	20	30	40	50	60	80	110	120	160	310	320
O ₂ -Aufnahme	[ml]	37	69	96	118	139	152	169	190	195	216	266	268

Trennung der Reaktionslösung in zwei gleiche Teile; die eine Hälfte wurde mit 200 ml kalt gesättigter NaCl-Lösung versetzt und mit Äther extrahiert (4 x 70 ml). Nach Trocknung der Ätherphase wurde filtriert und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abrotiert (15 Torr, < 298 K). Zurück blieben 410 mg rot gefärbtes Öl.

IR Nr. 259; NMR Nr. Hai 189; GC Nr. 268 (PERKIN-ELMER F 20, 50 m PPG-Glaskapillarsäule), 267', 324 (VARIAN 1445; siehe 2.4.2., S. 76 und Tab. 8, S. 83).

Reduktion mit Sulfit

Die andere Hälfte der geteilten Reaktionslösung wurde zur Reduktion bei 273 K mit 3,0 g (21 mmol) wasserfreiem Natriumsulfit versetzt und bei dieser Temperatur 1 h, anschließend bei Raumtemperatur weitere 48 h geführt. Aufarbeitung durch Aussalzen und Ätherextraktion wie oben. Der Äther des Extraktes wurde am Rotationsverdampfer abgezogen; zurück blieben 250 mg Öl.

IR Nr. 258; NMR Nr. Hai 188; GC Nr. 267, 267' (VARIAN 1445, 50 m PPG-Glaskapillarsäule; Auswertung Tab. 8, S. 83).

Aus dem Produktgemisch der reduzierten Photooxygenierungen (AGC zeigte hauptsächlich 6 Peaks) wurden am MPI in Mühlheim/Ruhr von G. SCHADE die Verbindungen 2.-12, 2.-13 und 2.-16 durch fraktionierte Destillation an einer 50 cm Spaltrohrkolonne (Fa. FISCHER, Bad Godesberg) und durch PGC analysenrein erhalten (AUTOPREP A-700, 6 m Säule mit 10% SE 52 auf Chromosorb W).

Diepoxid 2.-12: PGC: Brechungsindex $n_D^{20} = 1.4674$; MS: $e/m = 168$ (M^+);

1H -NMR Archiv-Nr. 16456, 16415, MPI Mühlheim/Ruhr (vgl. 2.6., S. 151);

Analyse:

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2)	Ber.	C	71.39	H	9.59
	Gef.	C	71.38	H	9.48

Azidoalkohol 2.-13: Isolierung durch Destillation; Brechungsindex $n_D^{20} = 1.4986$;

MS: $m/e = 195$ (M^+); 1H -NMR Archiv-Nr. 16388, MPI Mühlheim/Ruhr (vgl. 5.4.1., S. 175);

Analyse:

$C_{10}H_{17}ON_3$ (195.3)	Ber.	C	61.51	H	8.78	N	21.52
	Gef.	C	61.38	H	8.65	N	21.43

Azidoalkohol 2.-16: Isolierung durch Destillation; Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5001$;

MS [m/e]: 195 (M^+); 1H -NMR Archiv Nr. 16396, MPI Mülheim/Ruhr (vgl. 5.4.1., S. 175);

Analyse:

$C_{10}H_{17}ON_3$ (195.3)	Ber.	C	61.51	H	8.78	N	21.52
	Gef.	C	61.42	H	8.67	N	21.44

4.2.1. Behandlung von 1.2 : 3.4-cis-Diepoxy-p-menthan (2.-12) und Ascaridol (2.-11) mit Natriumazid

0.83 g (5 mmol) 1.2. : 3.4-cis-Diepoxy-p-menthan (2.-12) (Darstellung siehe 2.6., S. 151), das wenig Ascaridol (2.-11) enthielt, wurden mit 0.65 g (10 mmol) Natriumazid in 100 ml wäßrig-methanolischer Lösung (50 ml H_2O /50 ml MeOH) 29 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Aussalzen mit 100 ml kalt gesättigter NaCl-Lösung (H_2O) wurde mit Äther extrahiert (4 x 70 ml), dann die Ätherphase getrocknet, filtriert und der Äther abrotiert (15 Torr, < 303 K). Zurückgewonnen wurden 500 mg gelbes Öl. IR Nr. 270; NMR Nr. Hai 213; GC Nr. 275 (1), 275 (2), 318 (VARIAN 1445, 50 m PPG-
Glaskapillarsäule).

5. Elektrolyseversuche

Die verwendeten Elektrolysegefäße für die Elektrolyseversuche in geteilter und ungeteilter Zelle sind in den Abbn. 4 (S. 65) und 5 (S. 67) wiedergegeben. Beide Gefäße hatten ein Fassungsvermögen von 220 ml. Die Versuche wurden alle bei Raumtemperatur (295 K) durchgeführt. Eingeleiteter Sauerstoff oder/und Stickstoff war nachgereinigt. Die Anoden- und Kathodenraum-Reaktionslösungen der Versuche mit geteilter Elektrolysezelle wurden getrennt aufgearbeitet.

5.1. Elektrolyse von Natriumazid in Gegenwart von 2.3-Dimethyl-2-buten (TME) und Sauerstoff in geteilter Zelle

Der unter 2.2.2. auf S. 64 beschriebene Elektrolyseansatz wurde 29 h bei 295 K elektrolysiert (2.6 V, 1.0 mA; Elektrolysezelle siehe S. 65), wobei in beide Halbzellen ein Sauerstoffstrom eingeleitet und mit Magnetrührer kräftig gerührt wurde. Nach Ver-

suchsabbruch wurde das Lösungsmittel der Anodenraum- und Kathodenraum-Produktlösungen am Rotationsverdampfer abgezogen (15 Torr, < 298 K), die Rückstände mit 100 ml kalt gesättigter NaCl-Lösung versetzt und mit Äther (4 x 50 ml) extrahiert. Zurück blieben als Anodenraum-Produkt 100 mg gelbes Öl und als Kathodenraum-Produkt 70 mg schwach gelbes Öl.

Anodenraum-Produkt

IR (Nr. 264): 3350 cm^{-1} (-OOH), 2110 (C-N_3);

$^1\text{H-NMR}$ (Nr. Hai 205): δ 1.28 ppm (s), 1.32 (s);

GC (Nr. 291/292): Hauptprodukt Azidohydroperoxid 2.-3, Retentionszeit 25 min. Produktanteil 72 %; Azidoalkohol 2.-4, Retentionszeit 3.0 min, Produktanteil 16 %. (PERKIN-ELMER GC 116, 3 m Glassäule mit Silicon XE-60 (Nitril) auf VARAPORT 30, 364 K Trägergas He, 2.5 kg/cm^2).

Kathodenraum-Produkt

IR (Nr. 265): Keine OH- und C-N_3 -Banden;

$^1\text{H-NMR}$ (Nr. Hai 206); GC (Nr. 292): bei einer Säulentemperatur von 364 K (Einspritzblock 415 K) kein erkennbarer GC-Peak.

Stromausbeute von 2-Azido-2,3-dimethylbutan-hydroperoxid-(3) (2.-3)

Da lediglich im Anodenraum dieses Produkt bzw. dessen reduzierter Azidoalkohol (2.-4) gaschromatographisch zu entdecken war, brauchte nur das Anodenraumprodukt für die Stromausbeute berücksichtigt zu werden.

Nach GC Nr. 291/292 erreichte das Azidohydroperoxid 2.-3 einen Flächenanteil von etwa 30 % aller Peaks (einschließlich Lösungsmittel). Die geflossene Elektrizitätsmenge betrug

$$\begin{aligned} Q &= I \cdot t = 10^{-3} \cdot 104400 = 104.3 [\text{Cb}] \\ &= 1.082 \cdot 10^{-3} \text{ Faraday} \end{aligned}$$

Das dieser Elektrizitätsmenge äquivalente Gewicht von Azidohydroperoxid 2.-3 wäre $159 \cdot 1.082 \cdot 10^{-3} = 172 \text{ mg}$.

30 % 2.-3 im Anodenraumprodukt entsprechen 30 mg.

Stromausbeute für 2.-3: $30/172 \approx 0.17 \hat{=} 17\%$.

Berücksichtigt man den Azidoalkohol 2.-4 als Reduktionsprodukt von 2.-3, so erhöht sich der Flächenanteil von (2.-3 + 2.-4) auf 36,5 % des Anodenraumproduktes. Das der Elektrizitätsmenge äquivalente Gewicht von Azidoalkohol 2.-4 wäre 155 mg.

6,5 % 2.-4 im Anodenraumprodukt entsprechen 6,5 mg.

Stromausbeute für (2.-3 + 2.-4): $(30/172 + 6,5/155) \cdot \approx 0,22 \hat{=} \underline{22\%}$.

5.2. Elektrolyse von Natriumazid in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten (TME) und Sauerstoff in ungeteilter Zelle

Der unter 2.2.3. auf S. 66 wiedergegebene Elektrolyseansatz wurde unter Sauerstoffstrom 22,5 h bei 295 K elektrolysiert (2,6 V, 40 mA; Elektrolysezelle siehe S. 67), wobei die Turbulenz durch kräftiges Rühren mit der Platinelektrode unterstützt wurde. Abrotieren von Methanol, Zugabe von 80 ml kalt gesättigter NaCl-Lösung (H₂O), Extraktion mit Äther (4 x 40 ml), trocknen, filtrieren und erneut abrotieren führte schließlich zu 600 mg schwach gelb gefärbtem Produktgemisch.

GC (Nr. 286, 286'): Hauptprodukt Azidoalkohol 2.-4, Retentionszeit 4,0 min (Nr. 286'), Produktanteil 76 %; Azidohydroperoxid 2.-3, Retentionszeit 41,5 min (Nr. 286'), in Spuren (PERKIN-ELMER GC 116, 3 m Glassäule mit Silicon XE-60 (Nitril) auf VARA-PORT 30, 350 K, Trägergas He, 2,5 kg/cm²).

¹H-NMR (Nr. Hai 202): δ 1,21 ppm (s), 1,26, 1,28, 1,33, 1,47, 3,25 (s).

Stromausbeute von 3-Azido-2,3-dimethylbutanol-(2) (2.-4)

Nach GC Nr. 286' betrug der Produktanteil von Azidoalkohol 2.-4 etwa 76 % (unter Berücksichtigung von Lösungsmittelanteilen noch circa 59 %).

Elektrizitätsmenge (Mittelung der Stromstärke): $Q = 3240 \text{ Cb} = 3,36 \cdot 10^{-2} \text{ Faraday}$; äquivalentes Gewicht von 2.-4: $143 \cdot 3,36 \cdot 10^{-2} \approx 4,8 \text{ g}$;

Stromausbeute für 2.-4: $0,35/4,8 \approx 0,07 \hat{=} \underline{7\%}$.

Isolierung von 3-Azido-2,3-dimethylbutanol-(2) (2.-4)

Aus dem Produkt einer Elektrolyse wurde durch PGC der Azidoalkohol 2.-4 isoliert (AUTOPREP A-700, 6 m Säule Siliconfett, Säulendurchmesser 10 mm, 373 K).

¹H-NMR (Nr. Hai 26): δ 1,21 ppm (s), 1,31 (s), 1,95 (s);

GC Nr. 81 (PGC), 109 (AGC); IR Nr. 120;

Analyse (Hai 11):

$C_6H_{13}ON_3$ (143.19)	Ber.	C	50.33	H	9.15	N	29.35
	Gef.	C	50.22	H	9.25	N	29.32

Isolierung von 2.3-Diazido-2.3-dimethylbutan (2.-5)

Dieses Produkt wurde durch PSC und SC isoliert. Zur PSC fanden 20 x 20 cm Platten Verwendung, die mit 0.5 cm dickem Kieselgel F-254 beschichtet waren. Als Laufmittel diente ein Gemisch von Benzol und Petroläther (v:v = 3:1). 300 mg des Produktgemisches ergaben etwa 30 mg Diazid 2.-5 aus erster Lauffront.

IR (Nr. 69, PSC): 2080 cm^{-1} , 2110 cm^{-1} (C-N₃), keine OH-Bande;

$^1\text{H-NMR}$ (Nr. Hai 25): δ 1.30 ppm (s).

Zur SC: 150 g Kieselgel WOELM (0.05-0.2 mm) wurden in 400 ml wasserfreiem Benzol suspendiert und in eine Säule mit 2.0 cm Durchmesser gefüllt. 1.4 g der Elektrolyseprodukt wurden aufgetragen und anfangs mit Benzol eluiert, wobei das Diazid 2.-5 als erste Verbindung die Säule passiert hatte. Benzol wurde am Rotationsverdampfer entfernt (15 Torr, < 310 K) und etwa 100 mg 2.-5, das in 20 ml -Protonen gesammelt worden war, blieben zurück.

IR (Nr. 80): 2080 cm^{-1} , 2110 cm^{-1} (C-N₃);

$^1\text{H-NMR}$ (CCl₄, Nr. Hai 14): δ 1.30 ppm (s);

GC Nr. 91.

Isolierung von 2.3-Dimethylbutan-2.3-diol (Pinakol) (2.-6)

Pinakol 2.-6 wurde durch SC aus den Elektrolyseprodukten erhalten. In der eben beschriebenen SC-Trennung wurde mit 1.5 l Benzol ausgewaschen und danach Essigester als Laufmittel verwendet. Nach Durchsatz von etwa 300 ml Essigester durch die Säule wurde Pinakol erhalten.

IR (Nr. 108, 109): 3450 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung);

$^1\text{H-NMR}$ (Nr. Hai 23): δ 1.24 ppm (s), 1.93 (s);

GC Nr. 92, 93.

Zur Herkunft des Sauerstoffs der OH-Gruppen von Elektrolyseprodukten

Verwendung eines Stickstoff- statt eines Sauerstoff-Gasstromes

Unter oft verwendeten Elektrolysebedingungen (2.6 V, 40 mA; 10 ml TME, 1.0 g NaN_3 , 200 ml Lösung; vgl. auch 2.2.3., S. 66 und 5.2., S. 169) wurde in methanolischer Lösung anstelle des O_2 -Gasstromes ein N_2 -Gasstrom eingeleitet. Nach 25 h wurden 300 mg Produkt erhalten, das keinen Azidoalkohol 2.-4 aufwies.

IR (Nr. 141): 2080 cm^{-1} , 2110 cm^{-1} (C-N_3).

GC Nr. 129.

Eine entsprechende Elektrolyse (2.6 V, 40 mA; 10 ml TME, 1.0 g NaN_3 , N_2 -Strom, 180 ml MeOH, 20 ml H_2O) in wäßrig-methanolischer Lösung ergab nach 18 h Versuchsdauer weniger als 10 mg Elektrolyseprodukt.

5.3. Elektrolyse von Natriumazid in Gegenwart von α -Terpinen (2.-10) und Sauerstoff in ungeteilter Zelle

Der unter 2.5., S. 80 wiedergegebene Elektrolyseansatz wurde unter O_2 -Strom 23 h bei 295 K elektrolysiert (2.6 V, 50 mA; Elektrolysezelle siehe S. 67), wobei mit der Platinelektrode (Kathode) gerührt wurde. Abrotieren der schwarzbraunen Lösung (15 Torr, $< 303\text{ K}$), Zugabe von 100 ml kalt gesättigter NaCl -Lösung (H_2O), Extraktion mit Äther (4 x 40 ml), trocknen, filtrieren und erneut abrotieren führte schließlich zu 5.6 g schwarzbraun gefärbtem Produktgemisch.

GC Nr. 324, 361 bis 381, IR Nr. 311.

Stromausbeute der p-Menthenprodukte 2.-13 bis 2.-16

Nach GC 324 betrug der Produktanteil der p-Menthenderivate etwa 69 %, wobei Lösungsmittelanteile schon berücksichtigt wurden. Die während der Elektrolyse geflossene Ladungsmenge erreichte

$$\begin{aligned} Q &= I \cdot t = 4140 [\text{Cb}] \\ &= 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ Faraday} \end{aligned}$$

Das dieser Ladungsmenge äquivalente Gewicht sämtlicher p-Menthenprodukte wäre $192,2 \cdot 4,3 \cdot 10^{-2} = 8,25\text{ g}$.

69% des Produktgemisches entsprechen 3.86 g.

Stromausbeute für 2.-13 bis 2.-16: $3.86/8.25 \approx 0.47 \triangleq 47\%$.

5.3.1. Spaltrohrdestillation der Elektrolyseprodukte

Das Produktgemisch wurde nach einer Vordestillation über eine 10 cm Vigreuxkolonne (etwa 0,1 Torr, 339 bis 347 K) mit einer 50 cm Spaltrohrkolonne fraktioniert destilliert. Das Destillationsgut wurde in Portionen zwischen 50 und 300 mg gesammelt, und die Zusammensetzung durch AGC verfolgt (VARIAN 1445, 50 m PPG-Glaskapillarsäule).

GC Nr. 361, 362, 374 (alle unter GC Nr. 361 bis 381).

Die Spaltrohrdestillation wurde mit 6.0 g vordestilliertem Elektrolyse-Produktgemisch innerhalb von 52 h bei einem Druck von etwa 0.1 Torr ausgeführt; das Ölbad wurde von 363 K langsam auf 438 K aufgeheizt. Der Vorlagentausch war 16mal möglich.

Verbindung 2.-13 wurde anfangs (nach einem Vorlauf von etwa 200 mg) bis zu einem Anteil von 50 % angereichert (Sdp. 326 K, 0.08 Torr; Sammlung von 300 mg). Diese Fraktion eignete sich trotz Verunreinigungen durch Verbindung 2.-14 (15 %) sowie wenigstens vier weiteren Nebenprodukten zur spektroskopischen Charakterisierung von Verbindung 2.-13.

Nach Abbruch der Destillation tropfte aus der Kolonne ein Öl zurück, das zu 80 % aus dem Azidoalkohol 2.-16 bestand, wie das Produkt einer Nachdestillation über die 10 cm Vigreuxkolonne (0.1 Torr, Wasserbad 333 K; Destillat 2.25 g) zeigte.

Sämtliche Fraktionen der Spaltrohrdestillation wiesen in ihren IR-Spektren Absorptionen von OH- und C-N₃-Gruppen bei 3420 bis 3510 cm⁻¹ bzw. um 2100 cm⁻¹ auf. Außerdem wurden Valenzschwingungen von C=C-Doppelbindungen bei 1670 cm⁻¹ sichtbar.

IR Nr. 292 bis 314; GC Nr. 361 bis 381; ¹H-NMR Nr. Hai 243 bis 254.

2-Azido-p-menth-3-en-1-ol (2.-13)

GC Nr. 362 (siehe 361 bis 381); 50 % Azidoalkohol 2.-13, Retentionszeit 15 min; 15 % Diol 2.-14, Retentionszeit 18 min (AGC mit VARIAN 1445, 50 m PPG-Glaskapillarsäule, Säulentemperatur 393 K);

IR (Nr. 293): 3450 cm⁻¹ (OH-Valenzschwingung), 2950 (C-H-Valenzschwingungen), 2100 (C-N₃), 1670 (C=C-Valenzschwingung).

¹H-NMR (CDCl₃) Nr. Hai 244 (vgl. 5.4.1., S. 175).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) Nr. 245 a bis d (vgl. 5.4.2., S. 175); das Aufspaltungsmuster des OH-Signals zeigte für 2.-13 eine tertiäre OH-Gruppe (s) an.

2-Azido-p-menth-3-en-1-ol (2.-16)

GC Nr. 374 (siehe 361 bis 381): etwa 80% Azidoalkohol 2.-16, Retentionszeit 22,5 min; 11% Azidoalkohole 2.-15, Retentionszeit 20,5 min (AGC mit VARIAN 1445, 50 m PPG-Glaskapillarsäule, Säulentemperatur 393 K);

IR (Nr. 304): 3430 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung), 2940 cm^{-1} (C-H-Valenzschwingungen), 2100 cm^{-1} (C-N₃), 1670 cm^{-1} (C=C-Valenzschwingung);

$^1\text{H-NMR}$ Nr. Hai 254 (vgl. 5.4.1., S. 175).

Die Ascaridolentstehung in Elektrolyseversuchen bzw. seine intermediäre Bildung wurde durch die folgenden Versuche ausgeschlossen.

5.3.2. Elektrolyse in Gegenwart von Ascaridol (2.-11) in ungeteilter Zelle

Der unter 2.5., S. 80 wiedergegebene Elektrolyseansatz mit 100 mg (0,6 mmol) Ascaridol wurde in ungeteilter Elektrolysezelle bei 295 K durchgeführt (2,6 V, 15 mA). Nach 25 h war die Lösung schwarzbraun gefärbt. Sie wurde abrotiert (15 Torr, < 303 K) und mit 100 ml kalt gesättigter NaCl-Lösung versetzt; Ätherextraktion (4 x 40 ml) folgte dann wurde getrocknet, filtriert, und der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen (15 Torr < 303 K). Zurück blieben 6,3 g rotbraunes Öl, in dem nach AGC neben den p-Menthenol-Produkten 2.-13 bis 2.-16 das Ascaridol unverändert wieder gefunden wurde.

GC (Nr. 325): Ascaridol, Retentionszeit 12 min (AGC mit VARIAN 1445, 50 m PPG-Glaskapillarsäule, Säulentemperatur 378 K).

Ascaridol wurde außerdem einer analogen Elektrolyse, die kein α -Terpinen enthielt, ausgesetzt. Eine Lösung von 3,25 g (50 mmol) NaN_3 in 199 ml Methanol mit ständigem Sauerstoff-Gasstrom wurde mit 950 mg (5,7 mmol) Ascaridol versetzt und elektrolysiert (2,6 V, 15 mA). Nach 28,6 h wurde die schwach gelbe Lösung wie oben aufgearbeitet. Zurück blieben 800 mg gelbes Öl. Nach AGC und spektroskopischen Befunden war dieses Öl zurückgewonnenes Ascaridol; die Verbindungen 2.-13 bis 2.-16 waren nicht zu entdecken.

IR Nr. 275 verglichen mit Nr. 276; NMR Nr. Hai 230 verglichen mit Nr. Hai 231; GC Nr. 326.

AGC-Nachweisgrenze von Ascaridol (2.-11)

Die Nachweisgrenze von Ascaridol war für die Bildung als Elektrolyseprodukt wichtig. Sie wurde für den GC PERKIN-ELMER F-20 bestimmt (Empfindlichkeit von VARIAN 1445 war etwa 50fach größer), wobei drei Ätherlösungen von Ascaridol eingespritzt wurden; GC Nr. 269.

Probe	Ascaridol : Äther	Einspritzmenge [μ l]	Ascaridol		
	(v : v)		Peakfläche [cm^2]	Vol.- %	Gew.- %
1	1 : 100	1.0	4.1	1.0	1.42
2	1 : 400	1.0	0.03	0.25	0.36
3	1 : 1000	1.0	nicht meßbar	0.1	0.14

Die Nachweisgrenze von Ascaridol lag bei 0.25 Vol.- %, was 0.36 Gew.- % entsprach. Im Rahmen der erwähnten Meßgenauigkeit der AGC wurde in allen Elektrolyseversuchen mit α -Terpinen kein Ascaridol entdeckt, sofern es nicht zugesetzt war.

5.4. NMR-Spektroskopie der p-Menthenprodukte 2.-13 bis 2.-16

Die p-Menthenprodukte der Reaktion von Azidionen mit einem Gemisch von p-Menthenoxiden (siehe 2.7., S. 152), der Photooxygenierungen von α -Terpinen in Anwesenheit von Azidionen (siehe 4.2., S. 165) und der Elektrolyseversuche mit Natriumazid, α -Terpinen und Sauerstoff (siehe 5.3., S. 171) wurden durch ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht.

5.4.1. ^1H -NMR-Spektroskopie in DCCl_3 *

Zur Bereitung der Proben wurden etwa 50 mg der entsprechenden Substanz in 0.3 ml Lösungsmittel gelöst und mit 5 μ l TMS versetzt.

* Sofern nicht anderes Lösungsmittel angegeben.

2-Azido-p-menth-3-en-1-ol, 2.-13 (¹H-NMR Nr. Hai 244, Abb. 10, VARIAN A-60):
 δ 1.06 ppm (d, 8-CH₃, J_{8,9;8,10} = 6.5 Hz), 1.23 (s, 1-CH₃), 1.76 (m, 5,6-CH₂), 3.68 (m, 2-H), 5.45 m (3-H).

p-Menth-2-en-1,4-diol, 2.-14 (¹H-NMR Archiv Nr. 16467, MPI, Mülheim/Ruhr, Abb. 12; Lösungsmittel D₃COD; VARIAN HA-100); δ 0.89 und 0.94 ppm (dd, 8-CH₃), 1.23 (s, 1-CH₃), 5.54 (dd, 2,3-H).

3-Azido-p-menth-1-en-4-ol, 2.-15 a (¹H-NMR Nr. Hai 295, Abb. 11; VARIAN A-60):
 δ 0.93 oder/und 0.98 ppm (d oder dd, 8-CH₃, J_{8,9;8,10} = 6.5 Hz), 1.38 (s, 1-CH₃), 1.85 (m, 5,6-CH₂), 3.60 (m, 3-H), 5.54 (m, 2-H).

1-Azido-p-menth-2-en-4-ol, 2.-15 b (¹H-NMR Nr. Hai 295, Abb. 11; VARIAN A-60):
 δ 0.93 oder/und 0.98 ppm (d oder dd, 8-CH₃, J_{8,9;8,10} = 6.5 Hz), 1.85 (m, 5,6-CH₂), 5.86 und 5.74 (dd, 2,3-H, J_{2,3} = 10 Hz).

2-Azido-p-menth-3-en-1-ol, 2.-16 (¹H-NMR Nr. Hai 254, Abb. 9; VARIAN A-60):
 δ 1.05 ppm (d, 8-CH₃, J_{8,9;8,10} = 6.5 Hz), 1.25 (s, 1-CH₃), 1.80 (m, 5,6-CH₂), 3.77 (m, 2-H), 5.38 (m, 3-H).

5.4.2. ¹H-NMR-Spektroskopie in DMSO-d₆

Über 4 Å Molekularsieb getrocknetes DMSO-d₆: ¹H-NMR Nr. Hai 101 (kleine Signale bei δ 2.52 ppm und 3.25). Zur Kontrolle der Aufspaltungsmuster von OH-Signalen wurde 2-Cyclohexen-1-ol verwendet (¹H-NMR Nr. Hai 87, 88, 89; δ 4.52 ppm, OH-Signal, d, J = 5.5 Hz), außerdem Methanol (¹H-NMR Nr. Hai 92, 93, 94, 95; δ 4.04 ppm, OH-Signal, q, J = 5 Hz); Lösungsmittel DMSO-d₆. Zugabe von wenig Methanol gestattete die Kontrolle einer möglichen Aufspaltung der untersuchten Proben. Die Substanzproben wurden nach Aufnahme der Spektren mit wenigen Tropfen Leitungswasser versetzt, wobei die Kopplung der OH-Signale aufgehoben wurde, und/oder es wurde D₂O zugegeben, wobei durch Deuterium-Austausch die OH-Signale verschwanden.

2-Azido-p-menth-3-en-1-ol, 2.-13 (¹H-NMR Nr. Hai 245' a, Abb. 25; VARIAN A-60):
 δ 1.00 ppm (d, 8-CH₃, J_{8,9;8,10} = 6.5 Hz), 1.14 (s, 1-CH₃), 1.70 (m, 5,6-CH₂), 3.50 (m, 2-H), 4.58 (s, 1-OH), 5.35 (m, 3-H); Aufspaltungsmuster und Deuterierung siehe

¹H-NMR Nr. 245 a bis d und 245' a und 245' d sowie 101.

3-Azido-p-menth-1-en-4-ol, 2.-15a (¹H-NMR Nr. Hai 145, Abb. 26; VARIAN A-60):
 δ 0.84 oder/und 0.89 ppm (d oder dd, 8-CH₃, $J_{8,9;8,10} = 6.5$ Hz), 1.30 (s, 1-CH₃), 1.76 (m, 5,6-CH₂), 3.78 (m, 3-H), 4.04 (s, 4-OH), 5.54 (m, 2-H); Aufspaltungsmuster und Deuterierung siehe ¹H-NMR Nr. Hai 128 bis 132 und 136 bis 146 sowie 101.

1-Azido-p-menth-2-en-4-ol, 2.-15b (¹H-NMR Nr. Hai 145, Abb. 26; VARIAN A-60):
 δ 0.84 oder/und 0.89 ppm (d oder dd, 8-CH₃, $J_{8,9;8,10} = 6.5$ Hz), 1.30 (s, 1-CH₃), 1.76 (m, 5,6-CH₂), 4.39 (s, 4-OH), 5.65 und 5.82 (dd, 2,3-H, $J_{2,3} = 10$ Hz); Aufspaltungsmuster und Deuterierung siehe ¹H-NMR Nr. Hai 128 bis 132 und 136 bis 146 sowie 101.

2-Azido-p-menth-3-en-1-ol, 2.-16 (¹H-NMR Nr. Hai 102, Abb. 24; VARIAN A-60):
 δ 0.97 ppm (d, 8-CH₃, $J_{8,9;8,10} = 6.5$ Hz), 1.07 (s, 1-CH₃), 1.68 (m, 5,6-CH₂), 3.82 (m, 2-H), 4.68 (s, 1-OH), 5.24 (m, 3-H); Aufspaltungsmuster und Deuterierung siehe ¹H-NMR Nr. Hai 107, 109, 111 bis 114 und 117, 119 bis 122, 124, 125 sowie 101.

5.4.3. Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale durch Europium(III)-Komplex (Eu(DPM)₃)

Das molare Verhältnis von Eu(DPM)₃:Substrat betrug für die verschiedenen Substrate jeweils 0.1, 0.2 und 0.3. Lösungsmittel war DCCl₃ (0.3 bis 0.5 ml). Angabe der δ -Werte im Schwerpunkt der Signale.

n-Butanol-(2), 2.-22 (¹H-NMR Nr. Hai 263 bis 266; VARIAN A-60): Eingesetzt drei Proben zu je 37.6 mg (0.508 mmol) sek.-Butanol 2.-22, zugefügt jeweils 35.6 mg (0.051 mmol), 71.1 mg (0.101 mmol) und 106.4 mg (0.152 mmol) Eu(DPM)₃.

Tab. 20 ¹H-NMR-Signale von n-Butanol-(2), 2.-22; zu Tab. 9 und Abb. 17

$\begin{array}{c} \text{d} \quad \text{b} \quad \text{a} \quad \text{c} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	δ -Werte [ppm]			
	für [Eu(DPM) ₃] : [2.- <u>22</u>] =			
	0.0	0.1	0.2	0.3
H _a	3.72	6.22	8.75	11.55
H _b	1.23	2.83	4.43	6.13
H _c	1.18	2.55	3.96	5.53
H _d	0.92	1.75	2.65	3.60

3-Azido-2,3-dimethylbutanol-(2), 2.-4 ($^1\text{H-NMR}$ Nr. Hai 267 bis 270; VARIAN A-60):
Eingesetzt drei Proben zu je 46.6 mg (0.326 mmol) Azidoalkohol 2.-4, zugefügt jeweils 23.6 mg (0.033 mmol), 47.2 mg (0.067 mmol) und 70.9 mg (0.101 mmol) Eu(DPM)_3 .

Tab. 21 $^1\text{H-NMR}$ -Signale von 3-Azido-2,3-dimethylbutanol-(2), 2.-4; zu Tab. 10 und Abb. 18

$\begin{array}{c} \text{b} \quad \quad \text{a} \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{N}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	δ -Werte [ppm]			
	für $[\text{Eu(DPM)}_3] : [2.-4] =$			
	0.0	0.1	0.2	0.3
H_a	1.22	2.21	3.74	5.45
H_b	1.33	2.00	3.01	4.15

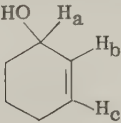
Cyclohexanol, 2.-19 ($^1\text{H-NMR}$ Nr. Hai 271 bis 274; VARIAN A-60):
Eingesetzt drei Proben zu je 49.9 mg (0.499 mmol) Cyclohexanol, zugefügt jeweils 35.0 mg (0.0499 mmol), 70.3 mg (0.100 mmol) und 105.4 mg (0.150 mmol) Eu(DPM)_3 .

Tab. 22 $^1\text{H-NMR}$ -Signale von Cyclohexanol, 2.-19; zu Tab. 11 und Abb. 19

$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{H}_a \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{b} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{c} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{d} \end{array}$	δ -Werte [ppm]			
	für $[\text{Eu(DPM)}_3] : [2.-19] =$			
	0.0	0.1	0.2	0.3
H_a	3.60	5.73	8.13	10.45
H_b	1.93	3.03	4.48	5.95
H_c	1.50	2.33	2.98	3.63
H_d	1.32	1.79	2.35	2.88

2-Cyclohexen-1-ol, 2.-20 ($^1\text{H-NMR}$ Nr. Hai 275, 277, 279, 281; VARIAN A-60):
Eingesetzt drei Proben zu je 33.6 mg (0.343 mmol) Cyclohexenol 2.-20, zugesetzt jeweils 23.5 mg (0.0335 mmol), 46.9 mg (0.067 mmol) und 69.9 mg (0.101 mmol) Eu(DPM)_3 .

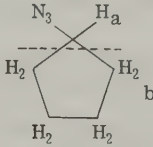
Tab. 23 $^1\text{H-NMR}$ -Signale von 2-Cyclohexen-1-ol, 2.-20; zu Tab. 12 und Abb. 20

	δ -Werte [ppm]			
	für $[\text{Eu(DPM)}_3] : [2.-20] =$			
	0,0	0,1	0,2	0,3
H_a	4,22	6,35	8,57	10,91
H_b	5,82	6,98	8,29	9,63
H_c	5,79	6,31	6,84	7,40

Cyclopentylazid, 2.-21 ($^1\text{H-NMR}$ Nr. Hai 282 bis 285; VARIAN A-60):

Eingesetzt zwei Proben zu je 63,0 mg (0,567 mmol) Cyclopentylazid, zugefügt jeweils 39,8 mg (0,0567 mmol) und 79,1 mg (0,113 mmol) Eu(DPM)_3 *.

Tab. 24 $^1\text{H-NMR}$ -Signale von Cyclopentylazid, 2.-21; zu Tab. 13 und Abb. 21

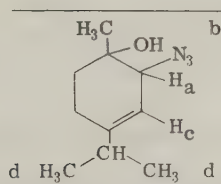
	δ -Werte [ppm]		
	für $[\text{Eu(DPM)}_3] : [2.-21] =$		
	0,0	0,1	0,2 *
H_a	3,95	4,38	(4,50)
H_b	1,73	1,90	(1,97)

2-Azido-p-menth-3-en-1-ol, 2.-16 ($^1\text{H-NMR}$ Nr. Hai 286, 287, 289, 290; VARIAN A-60):

Eingesetzt drei Proben zu je 49,6 mg (0,254 mmol) p-Menthen 2.-16, zugefügt jeweils 17,7 mg (0,025 mmol), 35,3 mg (0,050 mmol) und 53,1 mg (0,076 mmol) Eu(DPM)_3 .

* Nicht vollständig gelöst.

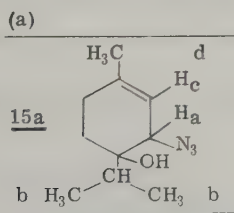
Tab. 25 ^1H -NMR-Signale von p-Menthen 2.-16; zu Tab. 14 und Abb. 22

	δ -Werte [ppm] für $[\text{Eu}(\text{DPM})_3] : [2.-\underline{16}] =$			
	0.0	0.1	0.2	0.3
H _a	3.77	4.45	5.85	7.72
H _b	1.25	1.93	2.83	4.38
H _c	5.38	5.61	6.05	6.74
H _d	1.07	1.14	1.29	1.52

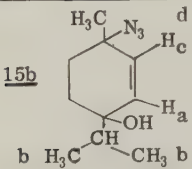
3-Azido-p-menth-1-en-4-ol, 2.-15a und 1-Azido-p-menth-2-en-4-ol, 2.-15b (^1H -NMR Nr. Hai 291 bis 295; VARIAN A-60);

Eingesetzt drei Proben zu je 49.8 mg (0.255 mmol) p-Menthen 2.-15a und 2.-15b, zugefügt jeweils 17.7 mg (0.025 mmol), 35.4 mg (0.050 mmol) und 52.9 mg (0.075 mmol) $\text{Eu}(\text{DPM})_3$.

Tab. 26 ^1H -NMR-Signale der Verbindungen 2.-15a und 2.-15b; zu Tab. 15 und Abb. 23

(a) 	δ -Werte [ppm] für $[\text{Eu}(\text{DPM})_3] : [2.-\underline{15a}] =$			
	0.0	0.1	0.2	0.3
H _a	3.60	4.12	4.93	6.06
H _b	0.93	1.15	2.27	3.15
H _c	5.54	5.76	6.07	6.47
H _d	1.38	1.51	1.63	1.91

(b)

δ -Werte [ppm] für [Eu(DPM) ₃] : [2.- <u>15b</u>] =				
	0,0	0,1	0,2	0,3
				
H _a	5.84	6.76	8.07	9.56
H _b	0.98	1.20	2.32	3.20
H _c	5.74	6.16	6.67	7.29
H _d	1.38	1.51	1.70	1.91

5.4.4. ¹³C-NMR-Spektroskopie

Die Signale wurden den entkoppelten Spektren entnommen.

2-Azido-p-ment-3-en-1-ol, 2.-16 (¹³C-NMR Nr. Hai 296, Abb. 13; HX-90-BRUKER *):

δ 21.45 ppm (9,10-C), 23.01 (8-C), 24.57 (7-C), 33.92 (6-C), 34.64 (5-C), 66.16 (2-C), 71.81 (1-C), 115.62 (3-C), 148.70 (4-C).

3-Azido-p-menth-1-en-4-ol, 2.-15a (¹³C-NMR Nr. Hai 298, Abb. 15; HX-90-BRUKER *):

δ 60.31 ppm (3-C), 73.24 (4-C), 116.01 (2-C), 141.61 (1-C).

1-Azido-p-menth-2-en-4-ol, 2.-15b (¹³C-NMR Nr. Hai 298, Abb. 15; HX-90-BRUKER *):

δ 59.27 ppm (1-C), 71.23 (4-C), 131.09/135.96 (2,3-C).

5.5. Elektrolyse von Natriumazid in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten (TME) und Stickstoff in geteilter Zelle

Beide Halbzellen mit Stickstoff versorgt

Während der Elektrolyse (geteilte Zelle, 2.6 V, 1.0 mA, 295 K) von 3.25 g (50 mmol)

* Institut für Organische Chemie, TU-München.

Natriumazid in 195 ml Methanol mit 4.2 g (50 mmol) TME wurde in beide Halbzellen Stickstoff eingeleitet. Nach 28.3 h erfolgte getrennte Aufarbeitung der Anoden- und Kathodenraumlösungen durch Abrotieren (15 Torr, < 298 K).

Beide Halbzellen enthielten weniger als 5 mg Produkt.

Anodenraum mit Stickstoff, Kathodenraum mit Sauerstoff versorgt

Mit gleichem Ansatz und unter gleichen Elektrolysebedingungen wurde in den Kathodenraum Sauerstoff eingeleitet, während Sättigung des Anodenraumes mit Stickstoff erfolgte. Getrennte Aufarbeitung führte zu 60 mg Anodenraum- und etwa 10 mg Kathodenraum-Produktgemisch. Die AGC (Mischidentifizierung) zeigte weder Azidohydroperoxid 2.-3 noch Azidoalkohol 2.-4 im Produktgemisch des Anodenraumes.

Anodenraum-Produkt: GC Nr. 313 (PERKIN-ELMER GC 116, 3 m Glassäule Silicon XE-60 (Nitril auf VARAPORT 30);

Kathodenraum-Produkt: GC Nr. 314.

Kathodenraum mit Stickstoff, Anodenraum mit Sauerstoff versorgt

Gleicher Ansatz und gleiche Elektrolysebedingungen führten mit dieser Gassättigung zu 140 mg Anodenraum- und weniger als 10 mg Kathodenraum-Produktgemisch. Hauptprodukt war nach AGC Azidoalkohol 2.-4; außerdem wurde im Anodenraum-Produktgemisch ein erheblicher Anteil Azidohydroperoxid 2.-3 entdeckt.

Anodenraum-Produkt: GC Nr. 311/312; ¹H-NMR Nr. Hai 224;

Kathodenraum-Produkt: GC Nr. 311/312; ¹H-NMR Nr. Hai 225.

5.6. Einwirkung von Superoxidanionen auf α -Terpinen (2.-10) in Anwesenheit von Natriumazid

In einem 250 ml Rundkolben wurden 6.8 g (50 mmol) α -Terpinen, 3.26 g (50 mmol) Natriumazid und 100 ml Methanol zusammengegeben. Innerhalb von 7 h wurde bei 295 K in kleinen Portionen 7.1 g (100 mmol) Kaliumsuperoxid unter Rühren zugesetzt, wobei Gasentwicklung zu beobachten war. Nach einer weiteren Stunde wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand zur Reduktion mit

10,5 g (83 mmol) Natriumsulfit in 40 ml Wasser und 40 ml Methanol versehen. Es wurde 1 h bei 278 K gerührt, sodann 36 h bei 298 K. Aufarbeitung: Zugabe von 150 ml kalt gesättigter NaCl-Lösung (H_2O) und Extraktion mit 4 x 40 ml Äther; der Extrakt wurde getrocknet, filtriert und abrotiert. Zurück blieben 600 mg gelbes Öl.

IR (Nr. 290): keine Azidbande (um 2100 cm^{-1}), kleine OH-Valenzschwingung bei 3400 cm^{-1} ;

GC (Nr. 355 bis 359): keine der Verbindungen 2.-11, 2.-12, 2.-13, 2.-14, 2.-15 a, 2.-15 b und 2.-16 zu entdecken (AGC mit VARIAN 1445, 50 m PPG-Glaskapillarsäule).

Ein entsprechender Versuch jedoch ohne Natriumazid zeigte ebenfalls kein Ascaridol (2.-11) oder Diepoxid 2.-12 als Produkt: 2.72 g (20 mmol) α -Terpinen in 20 ml Methanol wurden in 4 h portionsweise mit 2.84 g (40 mmol) Kaliumsuperoxid versetzt. Nach einer Aufarbeitung wie zuvor beschrieben blieben 1.07 g gelbes Öl zurück. GC Nr. 355 bis 359.

5.7. Versuch der Darstellung von Hydroperoxyazid, N_3OOH (2.-23), in der Gasphase

Ein Sauerstoffstrom wurde zur Erzeugung von $O_2(^1\Delta_g)$ bei einem Druck von 0.5 Torr einer MWE (2450 MHz) ausgesetzt (MW-Generator: 30 W Ausgangsleistung), und Stickstoffwasserstoffsäure dem Singulett-Sauerstoffstrom beigemischt. Die HN_3 -Einspeisung erfolgte durch einen Ammoniumazidvorrat, der unter den Druckbedingungen in Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure zerfiel.

Nach vielfacher Umlenkung wurde der Gasstrom in eine auf 77 K gekühlte Falle geleitet, um die Reaktionsprodukte auszufrieren. Langsames Auftauen der Produkte erfolgte nach Versuchsende (Versuchsdauer 15 min), wobei gleichzeitig die Reaktionsprodukte massenspektrometrisch untersucht wurden. Ein Massenpeak von N_3O_2H mit m/e 75 war nur schwach zu erkennen.

MS Nr. 28 (VARIAN CH-7, 20 eV).

6. Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Alkoholaten

Die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff erfolgte durch MWE eines O_2 -Gasstromes; die apparative Anordnung entsprach derjenigen von Abb. 28, wobei im Reaktionsgefäß das Alkoholat, gelöst im zugehörigen Alkohol, als Reaktionspartner von $O_2(^1\Delta_g)$ diente. Ein gelber Ring von Quecksilberoxid an der Entladungszone fing O-Atome ab; der Druck des Gasstromes lag während der Versuche zwischen 4.5 und 6 Torr an der Meßstelle. Die Ausgangsleistung des MW-Generators betrug 150 Watt, der Hohlraumresonator wurde mit Preßluft gekühlt (Zündung der MWE siehe 3., S. 154). Da das Reaktionsgefäß nur auf 245–278 K gekühlt wurde, eine vor die Öl-Rotations-Pumpe geschaltete Kühlfalle mit Aceton/Trockeneis-Mischung jedoch weniger als 200 K aufwies, mußten zum Teil die Versuche nach einigen Stunden kurz unterbrochen werden um das in die Kühlfalle einkondensierte Lösungsmittel zurück ins Reaktionsgefäß zu geben. Nach Beendigung der Versuche wurden die Reaktionslösungen entweder über eine 1.5 m Silbermantelkolonne destilliert oder in eine Kühlfalle einkondensiert, wobei jeweils ein fester Kristallkuchen zurückblieb.

6.1. Einwirkung von Singulett-Sauerstoff auf tert.-Butylalkoholat (3.-12)

2.24 g (20 mmol) Kalium-tert.-butylat wurden in 100 ml tert.-Butanol bei 245 K einem Singulett-Sauerstoffstrom unter raschem Rotieren des Reaktionsgefäßes ausgesetzt. Der O_2 -Druck betrug an der Meßstelle 5 Torr, der Versuch dauerte 44 h. Die Produktlösung zeigte danach mit KJ/Eisessig/Stärkelösung einen positiven Peroxidnachweis; sie wurde über eine 1.5 m Silbermantelkolonne langsam destilliert (Abnahme : Rücklauf = 1 : 99; Sdp. 352–352.5 K). Die ersten 0.3 ml Destillat wurden gaschromatographisch untersucht.

GC (Nr. 219): kein Acetonpeak (PERKIN-ELMER GC 116, 3 m Polyglykol 20000, 20%);

1H -NMR (Nr. Hai 154/1, 2) : kein Acetonsignal (bei δ 2.17 ppm).

Destillative Acetonanreicherung

Destillative Anreicherung von Aceton erfolgte mit einem Testgemisch von tert.-Butanol : Aceton = 200 : 1 (v:v). Nach einer Destillation von 0.5 ml dieses Gemisches über eine 1.5 m Silbermantelkolonne (Rücklaufverhältnis 1 : 99) wurde durch 1H -NMR-Spektroskopie ein Verhältnis von tert.-Butanol : Aceton = 3.5 : 1 festgestellt. Acetonanreicherung im ersten Destillationsgut war folglich möglich.

$^1\text{H-NMR}$ (Nr. Hai 157): Aceton-Signal bei δ 2.17 ppm (s); tert.-Butylalkohol-Signal bei δ 1.27 ppm (s), 2.42 (s, -OH); GC Nr. 220, 221.

Reaktion von Isobutenoxid (3.-14) mit Wasserstoffperoxid

In Vergleichsversuchen wurde Isobutenoxid mit H_2O_2 umgesetzt (850 mg (11.8 mmol) Isobutenoxid, 115 mg (5 mmol) Natrium gelöst in 5 ml Methanol, 3 ml 30proz. H_2O_2 ; 1 h bei 318-323 K gerührt). AGC zeigte die Bildung von Aceton und wenig Formaldehyd. GC Nr. 200 (PERKIN-ELMER GC 116, 3 m Polyäthylenglykol 20 M-Säule).

6.2. Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Isopropylalkoholat (3.-5) (M_{Iso} 13) *

2.21 g (28 mmol) Natriumisopropylat wurden in 100 ml Isopropanol bei 261 K einem Singulett-Sauerstoffstrom unter raschem Rotieren des Reaktionsgefäßes ausgesetzt. Der O_2 -Druck betrug 4.5 Torr an der Meßstelle, der Versuch dauerte 24 h. Nach etwa 7 h wurde das Kondensat aus der Kühlfalle ins Reaktionsgefäß zurückgegeben. Mit Versuchsabbruch befand sich im Reaktionsgefäß ein farbloser Kristallkuchen, in dem Carbonat nachzuweisen war (mit Hilfe von Barytwasser); die flüssige Phase war in die mit 195 K gekühlte Kühlfalle kondensiert. Das farblose Kondensat (64 ml) zeigte keine peroxidische Reaktion mit KJ/Eisessig/Stärkelösung, wogegen der Rückstand kräftig peroxidisch reagierte.

Das Kondensat wurde sofort nach Versuchsende gaschromatographisch und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht; Aceton konnte festgestellt werden.

GC (Nr. 258): Retentionszeit von Aceton 2.1 min (PERKIN-ELMER GC 116, 6 m Säule mit Trikresylphosphat auf Kieselgur, 366 K);

$^1\text{H-NMR}$ (Nr. Hai 182): kleines Acetonsignal bei δ 2.15 ppm (s). Der chemische Nachweis von Aceton erfolgte nach destillativer Anreicherung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin als Hydrazon (Hydrazinlösung: 50 ml 70proz. Perchlorsäure, 50 ml H_2O , 1.2 g einer 50proz. wäßrigen Suspension von 2,4-Dinitrophenylhydrazin; 3 ml dieser Lösung wurden mit 6 ml Wasser verdünnt, und diese 9 ml zur Hydrazonbildung eingesetzt).

* Protokollnummer

IR Nr. 216¹ (verglichen mit IR Nr. 168);

Analyse Nr. Hai 19¹:

$C_9H_{10}O_4N_4$ (238,20)	Ber.	C	45.38	H	4.23	N	23.52
	Gef.	C	45.55	H	4.36	N	23.13

Der mit 2n H_2SO_4 angesäuerte Rückstand im Reaktionsgefäß wurde in einem Extraktor (KUTSCHER-STEUEDEL) 24 h lang mit Äther extrahiert, und danach der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen. Zurück blieben 500 mg stechend riechendes gelbes Öl, das aus Wasser, Essigsäure und vermutlich Spuren von Ameisensäure bestand.

GC (Nr. 254): Essigsäure etwa 20% des Öls, Retentionszeit 2.7 min; Spuren von Ameisensäure, Retentionszeit 3.9 min (PERKIN-ELMER GC 116, 3 m Säule Carbowax Terephacid 20 M, 430 K).

¹H-NMR (Nr. Hai 181): δ 2.09 ppm (s), Essigsäuresignal.

Einwirkung von Sauerstoff auf Isopropylalkoholat (3.-5) (M_{Iso} 14) *

Bei gleichem Ansatz und gleichen Reaktionsbedingungen wie eben angeführt, jedoch ohne MWE des Sauerstoffstromes, konnte nach einer Versuchsdauer von 24 h durch AGC des Kondensates kein Aceton in der Lösung entdeckt werden. Dagegen wurden durch Titration beachtliche Säuremengen festgestellt (siehe quantitative Säurebestimmung, 6.2.2., S. 188). GC Nr. 259.

Einwirkung von Peroxid auf Isopropylalkoholat (3.-5) (M_{Iso} 15)*

Zu einer Lösung von 2,21 (27 mmol) Natriumisopropylat in 100 ml Isopropanol wurden 1.0 ml neutralisierte 30proz. H_2O_2 -Lösung zugesetzt. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie oben (O_2 -Strom ohne $O_2(^1A_g)$) wurden nach 24 h im Kondensat nur Spuren von Aceton gefunden (siehe quantitative Acetonbestimmung, 6.2.1., S. 186). Im Ätherextrakt der angesäuerten, wäßrigen Lösung des Kondensationsrückstandes wurden nach Entfernung des Äthers am Rotationsverdampfer hohe Essigsäuremengen gefunden (siehe quantitative Säurebestimmung, 6.2.2., S. 188). AGC und ¹H-NMR-Spektroskopie des

* Protokollnummer

schwach gelb gefärbten öligen Rückstandes wiesen qualitativ auf Essigsäure als Reaktionsprodukt hin.

GC (Nr. 260): Retentionszeit von Essigsäure etwa 3.8 min (PERKIN-ELMER GC 116, 3 m Säule Terephacid auf Carbowax, 427 K);

$^1\text{H-NMR}$ (Nr. Hai 183): kleines Essigsäuresignal bei δ 2.09 ppm (s).

6.2.1. Quantitative Acetonbestimmung

Der quantitativen Bestimmung von Aceton durch Oximierung (Lit. 193) lag folgende Reaktion zugrunde:



Die freigesetzte Säure wurde gegen Bromphenolblau mit Natronlauge titriert und auf diese Weise der Acetongehalt bestimmt.

Zur Ermittlung des systematischen Titrationsfehlers wurde eine Eichkurve erstellt. Dazu stand die neutralisierte Lösung von 21.0 g (302 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid, 130 ml Wasser, 80 ml Isopropanol und 9 Tropfen Bromphenolblau (1,25proz. äthanolische Lösung) zur Verfügung, die in 40 ml Proben aufgeteilt und mit gemessenen Acetonzugaben versetzt wurde. Eine Probe ohne Acetonzugabe diente zur Endpunktbestimmung der Titration.

Tab. 27 Zur quantitativen Acetonbestimmung durch Oximierung mit anschließender Titration

Probe	neutral. Lösung [ml]	Acetonzusatz ^a		Verbrauch n/10-NaOH		Abweichung vom Sollwert	
		[μl]	[mmol]	[ml]	[mmol]	[mmol]	[%]
0	40	-	-	-	-	-	-
1	40	5.0	0.068	0.65	0.065	-0.003	-4.4
2	40	10.0	0.136	1.25	0.125	-0.011	-8.1
3	40	15.0	0.204	1.95	0.195	-0.009	-4.4
4	40	20.0	0.272	2.57	0.257	-0.015	-5.5

^a Molekulargewicht von Aceton 58.08 g, Dichte 0.7899²⁰ g/ml.

Zu diesen Titrationswerten wurde eine Ausgleichsgerade erhalten, die einen Korrelationsfaktor von $r = 0,99979$ und eine Steigung von $b = 9.4706$ besaß; der Ordinaten-schnittpunkt lag bei $a = -0,004$.

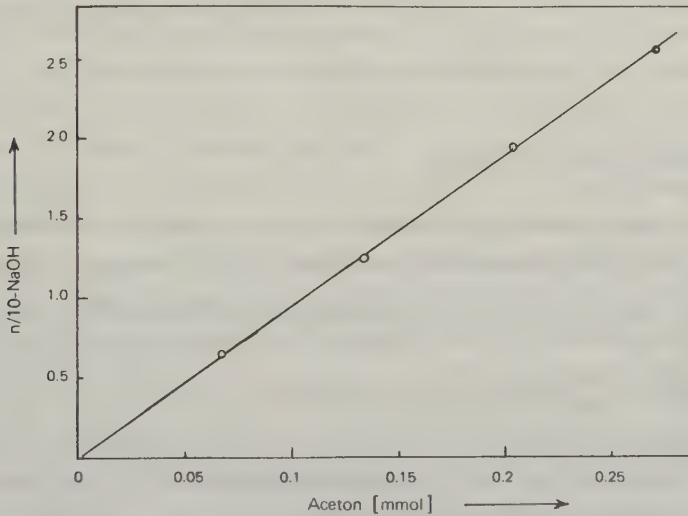


Abb. 32 Eichgerade zur Acetonbestimmung durch Oximierung mit anschließender Titration

Der Mittelwert des systematischen Fehlers erreichte einen Wert von $-5,6\%$, der mittlere Fehler des Mittelwertes $\pm 0,9\%$. Die quantitative Acetonbestimmung über Oximierung und Titration mit $0,1n$ NaOH führte folglich zu Ergebnissen, die um $(5,6 \pm 0,9)\%$ zu niedrig ausfielen.

In Versuch $M_{\text{Iso}} 13^*$ erhielt man eine korrigierte, mittlere Acetonmenge von $41,8 \text{ mg}$ ($2,6\%$); der Verbrauch von $0,1n$ NaOH für das gesamte Kondensat betrug $6,82 \text{ ml}$ (Mittelwert).

* Protokollnummer

Der Farbumschlag des Indikators wurde gegen eine neutralisierte, wäßrige Hydroxylamin hydrochlorid-Lösung mit Bromphenolblau und Isopropanol gemessen. Dadurch waren Blindmengen Aceton, die in Isopropanol enthalten waren, ausgeschlossen. Eine Titration des Kondensates von Versuch $M_{\text{Iso}} 14^*$ war nicht möglich, da gegenüber der Vergleichsprobe kein Farbunterschied zu sehen war. Im Kondensat von Versuch $M_{\text{Iso}} 15^*$ wurden unter Berücksichtigung des systematischen Fehlers von -5.6% etwa 3.7 mg (0.06 mmol, 0.2%) Aceton titriert.

6.2.2. Quantitative Säurebestimmung

Die gesamte Säure wurde im Kondensationsrückstand als Natriumsalz erhalten. Die alkalimetrische Säurebestimmung (als Essigsäure; Lit. 214) erfolgte im gelösten Rückstand (H_2O) durch Titration mit 0.1n HCl gegen Phenolphthalein nach Vorlage bekannter NaOH-Mengen; das im Versuch eingesetzte Natriumisopropylat bestimmte die Menge der NaOH-Vorlage.

In 100 ml Isopropanol wurden 4.8 mg (0.08 mmol bezogen auf Essigsäure) Säure durch Titration festgestellt, die in die Versuchslösungen eingeschleppt als Blindwerte berücksichtigt werden mußten. Die Rücktitration von Versuch $M_{\text{Iso}} 13^*$ ergab im Mittel insgesamt 143.8 mg (2.4 mmol) Säure berechnet als Essigsäure. Nach Abzug des Blindwertes von 4.8 mg (0.08 mmol) Säure in 100 ml Isopropanol verbleiben als Produkt 139.0 mg (2.32 mmol) (bezogen auf Essigsäure).

Die alkalimetrische Säurebestimmung wies in Versuch $M_{\text{Iso}} 14^*$ eine korrigierte, mittlere Säuremenge von 32.7 mg (0.55 mmol bezogen auf Essigsäure) aus.

Die quantitative Säurebestimmung ergab in Versuch $M_{\text{Iso}} 15^*$ eine korrigierte, mittlere Säuremenge von 213.2 mg (3.6 mmol bezogen auf Essigsäure) **. Dieser Wert übertraf die Säurebildung mit $\text{O}_2(\text{I}_g)$ um das 1.5fache.

Die permanganometrische Bestimmung von Ameisensäure (Lit. 214) gestaltete sich problematisch durch die Endpunkterkennung. Eine quantitative Erfassung erfolgte deshalb nicht, obwohl Gaschromatogramm GC Nr. 254 einen Hinweis auf etwas Ameisen-

* Protokollnummer

** Umsatz bezogen auf Natriumisopropylat etwa 13%.

säure im Kondensationsrückstand lieferte. Der Anteil gegenüber Essigsäure war gering (ungefähr 10 % nach Flächenvergleich in GC Nr. 254).

6.2.3. Reaktion von Singulett-Sauerstoff im Isopropylalkoholat (3.-5) in Gegenwart von Kronenäther (18-Krone-6)

Die aus technischen Gründen erforderliche tiefe Reaktionstemperatur veranlaßte zu einem Versuch mit 18-Krone-6, um auf diese Weise eine Anionenaktivierung durch ligandgetrennte Ionenpaare zu erhalten. Eine Lösung von 533 mg (6.5 mmol) Natrium-isopropylat wurde in 25 ml Isopropanol in Gegenwart von 0.92 g (3.5 mmol) Kronen-äther (18-Krone-6) bei 258 K mit einer Versuchsdauer von 22 h einem Singulett-Sauerstoffstrom ausgesetzt (weitere Bedingungen wie in Versuch M_{ISO} 13, 6.2., S. 184).

Durch AGC wurde im Kondensat der Reaktionslösung keine gegenüber Versuch M_{ISO} 13 erhöhte Acetonausbeute festgestellt.

GC (Nr. 353, 354): vergleichbare Acetonentstehung wie in Versuch M_{ISO} 13 (VARIAN 1445, 50 m PPG-Glaskapillarsäule).

Um sicher zu gehen, daß nicht Singulett-Sauerstoff-Löschung durch 18-Krone-6 einer Anionenaktivierung entgegen stand, wurde die photosensibilisierte Oxygenierung von α -Terpinen mit und ohne Kronenäther anhand der O_2 -Aufnahme gemessen. 1.36 g (10 mmol) α -Terpinen und 50 mg ($5 \cdot 10^{-2}$ mmol) BR waren dazu in 100 ml Methanol gelöst; hinzu kamen in einem Versuch 0.92 g (3.5 mmol) 18-Krone-6.

O_2 -Aufnahme ohne Kronenäther:

Versuchsdauer [min]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20
O_2 -Aufnahme [ml]	2	19	43	72	102	135	165	194	204	206	207	207	208	211

O_2 -Aufnahme mit 18-Krone-6:

Versuchsdauer [min]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15
O_2 -Aufnahme [ml]	1	15	45	72	106	142	174	200	204	205	207	209

Eine Löschung von O_2 ($\frac{1}{2}g$) trat in der 0.035 molaren Kronenätherlösung nicht auf, die O_2 -Aufnahmegeschwindigkeit blieb unverändert.

6.3. Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Benzylalkoholat (3.-1) (M_B 13) *

8,94 g (109 mmol) Natriumbenzylat wurden in 150 ml Benzylalkohol 24 h bei 278 K einem Singulett-Sauerstoffstrom ausgesetzt (apparative Anordnung siehe Abb. 28; Versuchsbedingungen nach 6., S. 183). Der O_2 -Druck betrug an der Meßstelle 4,5 Torr. Nach Versuchsabbruch wurde die schwach gelb gefärbte und kräftig peroxidisch reagierende Lösung einer Kondensation unter schwachem Stickstoffstrom unterworfen (Wasserbad < 348 K, 0,4 Torr); dazu fand ein Claisen-Aufsatz Verwendung (Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff gekühlt). Nach 28 h wurden 127 ml Kondensat erhalten sowie ein fester, schwach gelber Rückstand. Im Kondensat wurde durch AGC Benzaldehyd festgestellt; eine quantitative Bestimmung ergab 1,005 g (8,7 %) Benzaldehyd (siehe 6.3.1., S. 191).

GC (Nr. 233): Retentionszeit von Benzaldehyd 2,0 min (PERKIN-ELMER GC 116, 3 m Säule Dinonylphthalat, 426 K).

Destillation eines Lösungsgemisches (352-354 K/12 Torr) führte zur Anreicherung von Benzaldehyd im ersten Destillationsgut.

1H -NMR (Nr. Hai 173): Benzaldehydsignal δ 9,86 ppm (s, 7-H); Vergleich mit Benzaldehydspektrum Nr. Hai 177, δ 9,99 ppm (s, 7-H)

Die PGC eines Kondensates über AUTOPREP 705 ergab Benzaldehyd als Produkt (an der Luft bildete sich langsam Benzoesäure).

IR Nr. 252; 1H -NMR Nr. Hai 175.

Aus dem Ätherextrakt eines angesäuerten Kondensationsrückstandes ließ sich Benzoesäure isolieren, sie wurde durch Schmelzpunkt (392-394 K) und IR-Spektrum charakterisiert.

IR Nr. 250 verglichen mit Nr. 251.

Versuch M_B 11 * wurde bei 275 K durchgeführt (4,5 Torr, 24 h); dabei wurden 133 ml Kondensat erhalten. Die quantitative Bestimmung von Benzaldehyd ergab 1,249 g (10,5 %) (siehe 6.3.1., S. 194).

* Protokollnummer

6.3.1. Quantitative Benzaldehydbestimmung

Die Bestimmung von Benzaldehyd in Benzylalkohol erfolgte durch Messung der UV-Absorption bei λ 283 nm (Lit. 197).

Der eingesetzte Benzylalkohol wies in Methanol (Uvasol) : Wasser (dest.) = 1 : 1 (v : v) im Mittel eine Extinktion von (0.047 ± 0.006) bei einer 0.48 molaren Lösung auf. Spuren von Benzaldehyd waren in Benzylalkohol stets zugegen. Übliche Reinigungsoperationen (Destillation, PGC, SC) führten zu keinem Alkohol mit weniger Benzaldehydanteil wie GC Nr. 223, 223' und 238 zeigten.

Zur Absorption bei λ 283 nm

Da Benzoessäure und Natriumbenzylat bei λ 283 nm in wäßrig-methanolischer Lösung (v : v = 1 : 1) eine Absorption aufweisen (Lit. 198), mußte Benzaldehyd aus dem Kondensat einer Reaktionslösung bestimmt werden. Als Kondensationsrückstand verblieben Natrium-Benzoat und Natrium-Benzylat. Kondensationsprodukte waren Benzylalkohol, Benzaldehyd, Wasser und verschiedentlich ein weiteres gaschromatographisch erkennbares Reaktionsprodukt P.

GC Nr. 230, 230' (PERKIN-ELMER GC 116, 3 m Säule Dinonylphthalat, 377 bzw. 428 K).

Produkt P wurde durch präparative Gaschromatographie isoliert und seine Absorptionseigenschaft bei λ 283 nm gemessen. Die Retentionszeit der Verbindung P lag zwischen derjenigen von Wasser und Benzaldehyd. Als Produkt von $O_2(^1\Delta_g)$ und Benzylalkoholat konnte es nicht angesprochen werden, da es mehrfach nach einer Reaktion dieser Edukte im Kondensat fehlte.

GC Nr. 231 (AUTOPREP 705, 3 m Säule Silicon XE-60, 458 K).

Eine Lösung von 5 μ l der gaschromatographisch isolierten Verbindung P in 50 ml MeOH : H₂O = 1 : 1 (v : v) ergab die folgenden Extinktionsmessungen.

Lösungsmittel		50 ml Lösungsmittel
MeOH:H ₂ O = 1 : 1 (v : v)		MeOH:H ₂ O = 1 : 1 (v : v)
		+ 5 μ l von <u>P</u>
Extinktion	Probe 1	0.003
	Probe 2	0.004
	Probe 3	0.006

Entsprechende Konzentrationen von P wurden auch in den Kondensaten erreicht. Die Extinktionsmessungen zeigten deutlich, daß ein nennenswerter Fehler durch die teilweise im Kondensat des Reaktionsgemisches feststellbare Verbindung P nicht eingeführt wurde.

Erstellung einer Eichkurve

Zur Erstellung einer Eichkurve wurde einer Lösung von 95 ml MeOH (Uvasol) : H₂O (dest.) = 1 : 1 und 5.0 ml Benzylalkohol frisch gereinigter und destillierter Benzaldehyd zugesetzt (Lit. 197). Für die Zugabe von Benzaldehyd wurde eine 1 µl-Spritze verwendet (Dichte von Benzaldehyd 1.0415¹⁵ g/ml).

Tab. 28 Zur Absorption von Benzaldehyd bei λ 283 nm

Probe	Zugesetzter Benzaldehyd		Extinktion ^a	Extinktion ^b _{korrr}	Molextinktion
	[mg]	[mmol/l]	$\log I_0/I$	$\log I_0/I_{\text{korrr}}$	[l/mol · cm]
0	-	-	0,046	0,00	-
1	1,04	0,098	0,196	0,150	1531
2	2,08	0,196	0,348	0,302	1541
3	3,12	0,294	0,501	0,455	1548
4	4,16	0,392	0,669	0,623	1589
5	5,20	0,490	0,802	0,756	1543

^a Mittelwert aus je drei Messungen.

^b Korrektur der Extinktion durch Abzug des Blindwertes ($\log I_0/I \approx 0,046$).

Lösungen: 47,5 ml Methanol, 47,5 ml Wasser, 5,0 ml Benzylalkohol.

Zu den erhaltenen Extinktionswerten wurde eine Ausgleichsgerade errechnet mit einer Steigung von $b = 0,1470$ und einem Korrelationsfaktor von $r = 0,99972$; der Ordinaten-schnittpunkt lag bei $\log I_0/I = 0,045$ und wurde als Blindwert bezeichnet.

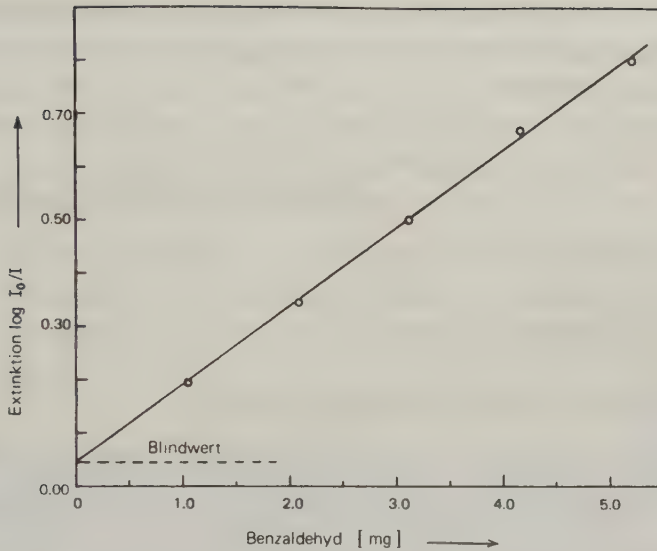


Abb. 33 Absorption von Benzaldehyd bei λ 283 nm

Molextinktion von Benzaldehyd bei λ 283 nm

Die Molextinktion für λ 283 nm wurde nach dem Lambert-Beerschen Gesetz berechnet:

$$\epsilon = \frac{\log I_0/I}{c \cdot d} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}} \hat{=} \frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{cm}} \right]$$

Mit dem Meßküvetten-Durchmesser von 1.0 cm, den nach Tab. 28 gegebenen Konzentrationen und korrigierten Extinktionen wurde eine gemittelte Molextinktion von $\epsilon_m = (1550 \pm 10) \text{ cm}^2/\text{mmol}$ erhalten (siehe Tab. 28). Dieser Wert lag den Berechnungen der Benzaldehydmengen zugrunde (vgl. Tab. 17, S. 132).

Beispielsweise wurden in Versuch M_B 13 * 127 ml Benzaldehyd-haltiges Kondensat isoliert. Für eine Lösung von 5.0 ml Kondensat in 995 ml Methanol/Wasser (v : v = 1 : 1)

* Protokollnummer

betrug die durch den Blindwert korrigierte Extinktion $\log I_0/I = 0.578$; damit wurde nach dem Lambert-Beerschen Gesetz eine korrigierte Benzaldehydausbeute von 1.005 g (8.7%) errechnet.

In Versuch $M_B 11^*$ wurde für eine Lösung von 5 ml Kondensat (gesamte Kondensatmenge 133 ml) in 995 ml Methanol/Wasser ($v:v = 1:1$) eine korrigierte Extinktion von $\log I_0/I = 0.685$ gemessen; dies entsprach 1.249 g (10.5%) Benzaldehyd für das gesamte Kondensat.

6.3.2. Vergleichsversuche

Einwirkung von Sauerstoff auf Benzylalkoholat ($M_B 14$) *

Ein analoger Versuch zu $M_B 13^*$ (6.3., S. 190), bei dem die MWE des O_2 -Stromes unterblieb, lieferte ebenfalls 127 ml Kondensat, das nach AGC etwas Benzaldehyd aufwies.

Mit einer Lösung von 5 ml dieses Kondensates in 95 ml Methanol/Wasser ($v:v = 1:1$) wurde eine korrigierte Extinktion von $\log I_0/I = 0.837$ gemessen, womit eine korrigierte Benzaldehydausbeute von 145 mg errechnet wurde. Die Benzaldehydmenge lag um den Faktor etwa 6.9 unter derjenigen von Versuch $M_B 13^*$, d.h. etwa 14.5% des Benzaldehydproduktes aus Versuch $M_B 13^*$ waren durch Einwirkung von $O_2(^3\Sigma_g^-)$ auf die Reaktionslösung entstanden und etwa 85.5% bildeten sich durch Reaktion von $O_2(^1\Delta_g)$ mit Benzylalkoholat. GC Nr. 234.

Ein gleicher Versuch wurde unter Protokollnummer $M_B 12$ durchgeführt (Versuchsbedingungen nach Tab. 17, S. 132 und 6., S. 183).

Einwirkung von Singulett-Sauerstoff auf Benzylalkohol ($M_B 18$) *

Ein zu Versuch $M_B 13^*$ (6.3., S. 190) analoger Versuch, jedoch ohne Natriumbenzylat und mit einer Versuchsdauer von 49 h, zeigte sowohl durch AGC als auch durch Extinktionsmessung bei $\lambda 283$ nm. daß bei Einwirkung von $O_2(^1\Delta_g)$ auf Benzylalkohol kein Benzaldehyd gebildet wurde. Eine Lösung von 5 ml Kondensat (insgesamt 132 ml) in

* Protokollnummer

95 ml Methanol/Wasser ($v:v = 1:1$) ergab eine korrigierte Extinktion von $\log I_0/I = 0,100$; dies entsprach der vernachlässigbaren Benzaldehydmenge von insgesamt 18 mg (verdoppelte Reaktionsdauer gegenüber den Versuchen $M_B 13^*$ und $M_B 14^*$).
GC Nr. 241.

Einwirkung von Peroxid auf Benzylalkohol

Nach thermischer Behandlung von Benzylalkohol mit Natriumperoxid ($< 333\text{ K}$) war gaschromatographisch nur langsam die Bildung von Benzaldehyd festzustellen. Bei einer Versuchstemperatur von 278 K schien diese Produktentstehung daher unwesentlich.
GC Nr. 253.

6.3.3. UV-Messungen und Gaschromatographie

Als Hinweis auf die Brauchbarkeit der Benzaldehydbestimmung durch UV-Messung bei $\lambda 283\text{ nm}$ konnten die Ergebnisse von gaschromatographischen Vergleichen angesehen werden.

Ein Flächenvergleich der Benzaldehydpeaks von $M_B 11$ und $M_B 12$ ergab nach Korrektur durch einen Blindwert (Verunreinigung von Benzaldehyd in Benzylalkohol) das Verhältnis $M_B 11 : M_B 12 = 8,0 : 1^{**}$.

GC Nr. 230, 232.

Die korrigierten Benzaldehyd-Ausbeuten nach UV-Messungen bei $\lambda 283\text{ nm}$ (siehe Tab. 17, S. 132) erzielten für $M_B 11$ und $M_B 12$ ein Verhältnis von $8,9 : 1$.

Beide Werte lagen so dicht beieinander, daß damit die Brauchbarkeit der UV-Messungen unterstrichen wurde.

* Protokollnummer

** Mit der zur AGC verwendeten $50\text{ }\mu\text{l}$ -Spritze konnten die Einspritzmengen gut reproduziert werden, was Voraussetzung zu den GC-Flächenvergleichen war, da ohne Standard gearbeitet wurde. In 15 Wägungen beim Dosieren von $5\text{ }\mu\text{l}$ Benzylalkohol wurde eine maximale Abweichung von knapp 4% bezogen auf den Mittelwert ($5,4\text{ mg}$) erhalten.

	UV-Messungen (λ 283 nm)	Nach AGC
	Verhältnis der Benzaldehydmengen	Flächenvergleich von Benzaldehyd Höhe · Halbwertsbreite
M_B 11	8.9	8.0
	— (korr.)	— (korr.)
M_B 12	1	1

7. Reduktion von Hydroperoxiden

Photooxygenierungs- und Elektrolyseprodukt Azidohydroperoxid 2.-3 wurde elektrochemisch in Azidoalkohol 2.-4 überführt. Daß diese Reduktion an der Kathode erfolgte, zeigten die Elektrolyseversuche mit geteilter Zelle (vergleiche 5.1., S. 167). Hauptprodukt des Anodenraumes bei Elektrolyseversuchen in geteilter Zelle war Azidohydroperoxid 2.-3, wogegen in ungeteilter Zelle hauptsächlich Azidoalkohol 2.-4 gebildet wurde (vgl. 5.2., S. 169).

7.1. Elektrochemische Reduktion von 2-Azido-2,3-dimethylbutanhydroperoxid-(3) (2.-3)

Photooxygenierungsprodukt

200 mg Produktgemisch einer photosensibilisierten Oxygenierung (Sens. M_B ; Hauptprodukt 2.-3) wurden in 140 ml sauerstoffgesättigtem Methanol zusammen mit 0.65 g (10 mmol) Natriumazid in ungeteilter Zelle (Abb. 5) bei 295 K elektrolysiert (2.6 V, 30 mA). Kräftiges Rühren der Platinelektrode sorgte neben dem eingeleiteten Sauerstoff für Turbulenz der Lösung. Die anfangs von M_B -Spuren hellblaue Lösung war nach Versuchsende (Dauer 18.5 h) hellgelb gefärbt (M_B war zum Leukofarbstoff reduziert worden). Abziehen des Lösungsmittels erfolgte am Rotationsverdampfer (15 Torr, < 298 K); der Rückstand wurde mit Äther versetzt, getrocknet, filtriert und erneut abrotiert. Zurück blieben 140 mg gelbes Öl, die nach AGC den Azidoalkohol und etwas Azidohydroperoxid zeigten.

GC (Nr. 285/289): Retentionszeit von Azidoalkohol 2.-4 betrug 1.6 min, von Azidohydroperoxid 2.-3 11.8 min (PERKIN-ELMER GC 116, 3 m Glassäule Silicon XE-60 auf VARAPORT 30, Säulentemperatur 380 K; Trägergas He, 2.5 kg/cm²). Vergleich mit

Ge Nr. 284/288; das Flächenverhältnis von (2.-3) : (2.-4) sank von ursprünglich etwa 2,3 : 1 auf etwa 0,3 : 1 nach der elektrochemischen Reduktion;

¹H-NMR (Nr. Hai 204): δ 1.21 ppm (s), 1.32 (s).

Elektrolyseprodukt

120 mg Produktgemisch aus dem Anodenraum von Elektrolyseversuchen in geteilter Zelle (5.1., S. 167) wurden zusammen mit 0,65 g (10 mmol) Natriumazid in 140 ml sauerstoffgesättigtem Methanol 25.1 h bei 295 K einer Elektrolyse ausgesetzt (2.6 V, 30 mA). Die anschließende Aufarbeitung erfolgte wie eben beschrieben. 60 mg gelbes Öl wurden zurückgewonnen, die nahezu vollständig aus Azidoalkohol 2.-4 bestanden.

GC (Nr. 305): Retentionszeit von 2.-4 etwa 2.5 min, von 2.-3 etwa 19.5 min (PERKIN-ELMER GC 116, 3 m Glassäule Silicon XE-60 auf VARAPORT 30, Säulentemperatur 370 K; Trägergas He, 2.5 kg/cm²). Das Flächenverhältnis von (2.-3) : (2.-4) sank von ursprünglich 1.1 : 1 auf < 0.02 : 1 nach der elektrochemischen Reduktion;

¹H-NMR Nr. Hai 218, 218' gedehnt (vor Reduktion) und Nr. Hai 219, 219' gedehnt (nach Reduktion).

7.2. Reduktion von 2.3-Dimethylbuten-(1)-hydroperoxid-(3) (2.-1)

Die Versuche wurden in einem 50 ml Zweihalskölbchen mit Rückflußkühler, Thermometer und Magnetrührer durchgeführt. Ein thermostatisiertes Wasserbad sorgte für Erwärmung. Als interner Standard zur AGC diente n-Octan-1-ol. Nach den angegebenen Zeitabständen wurden mit einer 50 μ l-Spritze je 5 μ l der Lösung entnommen und sofort gaschromatographisch untersucht. Die Fläche von Hydroperoxid 2.-1 wurde mit F₁ bezeichnet, diejenige des Standards mit F₂. Ein durch die Flächenmessungen bedingter Fehler lag bei etwa 10%.

Thermisches Verhalten von 2.-1

2.0 ml (16 mmol) 2.-1 wurden zusammen mit 9.0 ml Methanol, 1.0 ml Wasser und 2.0 ml n-Octan-1-ol insgesamt 15,5 h auf 317 K erwärmt.

Versuchsdauer [h]	Peakflächen-Verhältnis $F_1 : F_2$	Hydroperoxid 2.- <u>1</u> [%]
0	1.0	100
15	0.93	93
15.5	0.93	93

Innerhalb der Meßgenauigkeit konnte keine Abnahme von Hydroperoxid 2.-1 festgestellt werden (vgl. Kurve C, Abb. 27, S. 138).

GC Nr. 151 (PERKIN-ELMER GC 116, 1.5 m Säule Silicon XE-60, 365 K).

Einfluß von Natriumazid auf die Reduktion von 2.-1

1.0 ml (8 mmol) 2.-1, 200 mg (3.1 mmol) Natriumazid, 4.5 ml Methanol, 0.5 ml Wasser und 1.0 ml n-Octan-1-ol wurden 29.5 h lang bei 294 K gerührt.

Versuchsdauer [h]	Peakflächen-Verhältnis $F_1 : F_2$	Hydroperoxid 2.- <u>1</u> [%]
0	0.92	100
1.5	0.92	100
2.5	0.88	96
4.0	0.87	94.5
11.0	0.85	92.5
25.5	0.81	88.0

Auch hier konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abnahme von Hydroperoxid 2.-1 festgestellt werden (vgl. Kurve A, Abb. 27, S. 138).

GC Nr. 155 (wie Nr. 151).

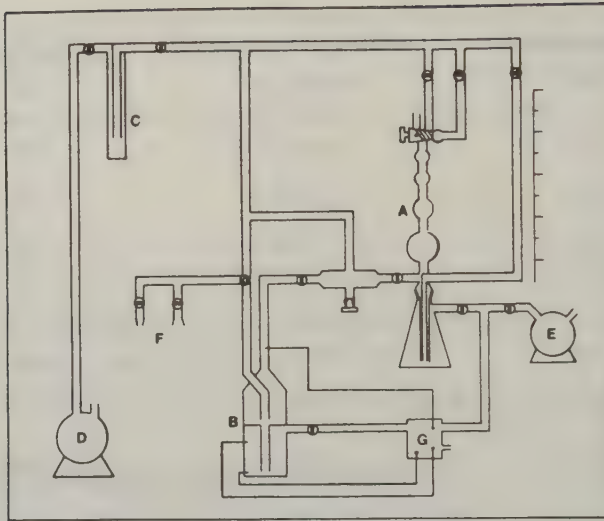
Wurde dagegen eine Lösung von 2.0 ml (16 mmol) 2.-1, 200 mg (3.1 mmol) Natriumazid, 9.0 ml Methanol, 1.0 ml Wasser und 2.0 ml n-Octan-1-ol 24 h lang auf 319 K erwärmt, so konnte eine Abnahme von Hydroperoxid 2.-1 gemessen werden (vgl. Kurve B, Abb. 27, S. 138).

Versuchsdauer [h]	Peakflächen-Verhältnis $F_1 : F_2$	Hydroperoxid 2.-1 [%]
0	0.98	100
1.0	0.87	89
2.0	0.80	81.5
3.0	0.73	74.5
4.0	0.69	70.5
10.0	0.54	55
24.0	0.40	40.5

GC Nr. 153 (wie Nr. 151).

7.3. Untersuchung gasförmiger Produkte

Die Versuche wurden in einem 50 ml Kölbchen mit aufgesetztem Hochvakuumsteghahn durchgeführt. Nach dem Einfüllen der Lösung wurde das Reaktionsgefäß entgast: Dazu wurde das Gefäß mit flüssigem Stickstoff gekühlt und mit einer Öl-Dampfstrahlpumpe (Fa. Schott, Typ 304; 10^{-6} Torr) evakuiert, anschließend bei geschlossenem Hahn aufgetaut, erneut eingefroren und nochmals das Restgas abgesaugt. Dieser Cyclus wurde sooft wiederholt (in der Regel vier Mal) bis die Probe bei 77 K am Druckanzeigergerät (Empfindlichkeit bis 10^{-3} Torr) keinen Ausschlag mehr verursachte. Danach wurde das Reaktionsgefäß in ein thermostatisiertes Ölbad gebracht und während des Versuchs mit einem Magnetrührer gerührt. Die quantitative Messung der Gase erfolgte mit einer Saunders-Taylor Apparatur, die mit einer automatisch arbeitenden Toeplerpumpe verbunden war. Die kleinste Gasmenge, die noch gemessen werden konnte, betrug 10^{-6} mol.



A Saunders-Taylor Apparatur	E Minipumpe
B Toeplerpumpe	F Probenanschluß
C Kühlfalle	G Regelgerät für die Toeplerpumpe
D Öl-Rotationspumpe	

Abb. 34 Vakuumapparatur zur Isolierung und Messung kleiner Gasmengen

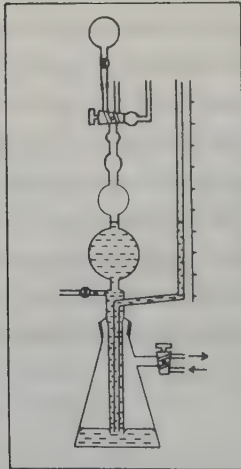


Abb. 35 Saunders-Taylor-Apparatur

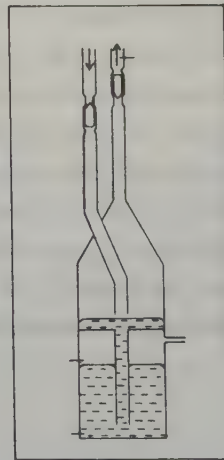


Abb. 36 Automatische Toeplerpumpe

Die Gase wurden in einem evakuierten 50 ml Kölbchen mit angeschmolzenem Steghahn aufgefangen und massenspektrometrisch untersucht. * Die Versuchsbedingungen der einzelnen Versuche mit Hydroperoxid 2.-1 und 4.-2 wurden in Tab. 18 (S. 140) zusammengefaßt, außerdem sind dort die Ergebnisse der qualitativen und quantitativen Gasbestimmungen durch Massenspektrometrie verzeichnet.

MS Nr. 1, 14, 15, 17', MPI 1, MPI 2.

Reinigung von Natriumazid

Natriumazid wurde zur Entfernung von Schwermetallspuren mit Ionenaustauscher I (stark sauer; Fa. MERCK) behandelt. 65 g aktivierter, d.h. mit Natriumionen beladener Ionenaustauscher dienten zur Reinigung von 25 g Natriumazid, die in 250 ml Wasser gelöst über die Ionenaustauscher-Säule (Durchmesser 2 cm) liefen. Der Säulendurchsatz betrug etwa 5 ml/min. Die NaN_3 -Lösung wurde mit 250 ml Wasser ausgewaschen, das Wasser am Rotationsverdampfer abgezogen (15 Torr, 323 K), und der farblose NaN_3 -Rückstand über Calciumchlorid einige Tage getrocknet.

Mit o-Phenanthrolin konnte in 17 ml einer 0,6 molaren NaN_3 -Lösung, die 1 ml 0,1 molare NaHSO_3 -Lösung enthielt, kein Eisen mehr nachgewiesen werden (Nachweisgrenze $9 \cdot 10^{-6}$ molare Fe(II) -Lösung; Lit. 215). Auch beim Eindampfen dieser Lösung blieb eine rote oder rosa Farbe eines Fe(II) -o-Phenanthrolinkomplexes aus, wogegen handelsübliches Natriumazid in gleichen Konzentrationen und Lösungen deutlich rosa gefärbte Lösungen ergaben.

UV (Nr. 2,3): Absorption des Fe(II) -o-Phenanthrolinkomplexes bei λ 507 nm.

7.4. Produkte in Lösung

Die Nachweise von Cyclohexanon, Formaldehyd und Aceton, die als Produkte in entsprechenden Lösungen vorlagen, erfolgten durch Hydrazonbildung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

* Für einige quantitative massenspektrometrische Untersuchungen am MPI in Mühlheim/Ruhr sei Herrn Dr. D. Henneberg gedankt, der dies ermöglichte.

Nachweis von Cyclohexanon

Die Lösung von Versuch Red. 51 * (Tab. 18, S. 140), in dem Cyclohexanol als Lösungsmittel mitverwendet wurde, diente zum Nachweis von Cyclohexanon als Produkt.

1 ml Reaktionslösung wurde mit 9 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (siehe 6.2., S. 184) versetzt. Ein sogleich gebildeter gelber Niederschlag wurde nach 2 h über einen Hirschtrichter abgesaugt, mit destilliertem Wasser gewaschen und aus einer Mischung von Dioxan/Wasser umkristallisiert.

Schmp. 433 K; IR Nr. 178 (identisch mit dem Spektrum von authentischem Material, IR Nr. 163);

Analyse (Nr. Hai 18 a)

$C_{12}H_{14}O_4N_4$ (278.27)	Ber.	C	51.80	H	5.07	N	20.13
	Gef.	C	51.76	H	5.08	N	20.22

Nachweis von Formaldehyd

Formaldehyd wurde als Hydrazon aus der Reaktionslösung eines Versuches mit Methanol als Lösungsmittel (1.5 g (12 mmol) 4.-2, 0.65 g (10 mmol) Natriumazid, 10 ml Methanol; Versuchsdauer 31 h, 334 K) ausgefällt. Hierzu diente 1 ml Reaktionslösung, dem 9 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (siehe 6.2., S. 184) zugesetzt wurden.

Der gelbe Niederschlag wurde nach 2 h über einen Hirschtrichter abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Dioxan/Wasser-Mischung umkristallisiert.

Schmp. 437 K; IR Nr. 170 (identisch mit dem Spektrum von authentischem Material, IR Nr. 166);

Analyse (Nr. Hai 15¹):

$C_7H_6O_4N_4$ (210.15)	Ber.	C	40.01	H	2.88	N	26.66
	Gef.	C	40.27	H	2.97	N	26.81

Nachweis von Aceton

Aceton wurde aus der Reaktionslösung von Versuch Red 39' * [1.5 ml (12 mmol) 4.-2, 0.65 g (10 mmol) NaN_3 , 10 ml Wasser; Versuchsdauer 20 h, 334 K] mit einer Lösung

* Protokollnummer

von 2.4-Dinitrophenylhydrazin (siehe 6.2.,S. 184) als Hydrazon ausgefällt. Die langen, orange gefärbten Nadeln wurden über einen Hirschtrichter abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Schmp. 393 K; IR Nr. 167 (identisch mit dem Spektrum von authentischem Material, IR Nr. 168; vgl. auch 6.2.,S. 184).

ZUSAMMENFASSUNG

1. Als eine neue, ergiebige Quelle von Singulett-Sauerstoff, $O_2(^1\Delta_g)$, kann die Mikrowellenentladung (MWE, 2450 MHz) von N_2O dienen. Gut feststellbare Mengen von Singulett-Sauerstoff entstehen bei der MWE von NO , während mit NO_2 und CO ein Nachweis von $O_2(^1\Delta_g)$ gerade noch gelingt.

Der Nachweis von Singulett-Sauerstoff erfolgt durch die Identifizierung von Ascaridol, dem Produkt aus $O_2(^1\Delta_g)$ und α -Terpinen, in der Reaktionslösung.

2. Für die Produkte und Leuchterscheinungen, die bei den Mikrowellenentladungen von N_2O , NO , NO_2 , SO_2 , $DMSO$, H_2CO und CO auftreten, werden nach Literaturangaben zur Photolyse und Hochfrequenzentladung bzw. MWE dieser Gase mechanistische Vorschläge unterbreitet. Es scheinen besonders $O(^1D)$ -Atome entscheidend an der Bildung von Singulett-Sauerstoff beteiligt zu sein.

3. Bei der photosensibilisierten Oxygenierung von TME (stellvertretend für Verbindungen mit isolierten $C=C$ -Doppelbindungen) in Gegenwart von Azidionen entsteht neben 2.3-Dimethylbuten-(1)-hydroperoxid-(3), dem üblichen Photooxygenierungsprodukt, das 2-Azido-2.3-dimethylbutan-hydroperoxid-(3).

Elektrolyse von Natriumazid in Sauerstoff-gesättigter, methanolischer Lösung von TME ergibt bei Verwendung einer geteilten Elektrolysezelle als Anodenraum-Produkt ebenfalls das genannte Azidohydroperoxid mit einer Stromausbeute von 17 %; in Stickstoff-gesättigter Lösung bleibt dieses Produkt aus.

4. Die formalkinetische Behandlung des von KEARNS und Mitarbeitern vorgeschlagenen Mechanismus zur photosensibilisierten Oxygenierung von TME in Anwesenheit von Natriumazid (Formulierung über eine Peroxiran-Zwischenstufe) führt zum Ausschluß dieses mechanistischen Vorschlages; als Ausschlußkriterien dienen die Grenzbedingungen des von GOLLNICK und SCHADE untersuchten kinetischen Einflusses von Azidionen auf die genannte Reaktion mit TME.

Es wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der den kinetischen Einfluß der Azidionen berücksichtigt und die erwähnten Grenzbedingungen erfüllt. Er enthält neben dem En-Mechanismus zwischen $O_2(^1\Delta_g)$ und dem Olefin eine zusätzliche Wechselwirkung von Singulett-Sauerstoff mit Azidionen und wird somit dem allgemeinen Reaktions-

prinzip für Singulett-Sauerstoff, der als elektrophile Spezies mit negativen Ladungszentren oder elektronenreichen Zentren reagieren kann, gerecht.

5. Photosensibilisierte Oxygenierung von α -Terpinen (Vertreter konjugierter Diene) in Gegenwart von Azidionen führt zu einem p-Menthenderivat-Gemisch unter dem Ascaridol als Singulett-Sauerstoff-Produkt auftritt; durch Zersetzung von Ascaridol entsteht 1.2 : 3.4-cis-Diepoxy-p-menthan, das ebenfalls entdeckt wird. Daneben werden durch analytische Gaschromatographie hauptsächlich vier weitere Produktpeaks festgestellt.

Die Elektrolyse von Natriumazid in Sauerstoff-gesättigter, methanolischer α -Terpinenlösung führt bei Verwendung einer ungeteilten Elektrolysezelle gleichfalls zu einem Gemisch von p-Menthenderivaten. Die analytische Gaschromatographie zeigt hauptsächlich vier Produktpeaks, deren Retentionszeiten völlig übereinstimmen mit den restlichen vier der sechs Peaks des reduzierten Photooxygenierungs-Produktgemisches. Für diese gemeinsamen Produkte werden gleiche relative Produktanteile berechnet; daraus folgt, daß die Mechanismen beider Darstellungsverfahren in einen gemeinsamen Weg münden.

6. Die Strukturermittlung der gemeinsamen Elektrolyse- und Photooxygenierungsprodukte erfolgt durch NMR-spektroskopische Untersuchungen. Verwendung findet die Europium(III)-Komplex induzierte Verschiebung von ^1H -NMR-Signalen, ^{13}C -NMR-Spektroskopie (gekoppelte und entkoppelte Spektren) und ^1H -NMR-Spektroskopie in $\text{DMSO}-d_6$, die eine Klassifizierung der Alkohole durch das Aufspaltungsmuster der OH-Gruppen erlaubt.

Folgende fünf Hauptprodukte treten nach beiden Darstellungsverfahren in gleichen relativen Verhältnissen auf:

2-Azido-p-menth-3-en-1-ol mit einem relativen Produktanteil von 47 %; dazu wird eine konfigurationsisomere Verbindung mit anderer Retentionszeit und einem relativen Produktanteil von 12 % gefunden;

3-Azido-p-menth-1-en-4-ol und mit der gleichen Retentionszeit

1-Azido-p-menth-1-en-4-ol, deren gemeinsame relative Produktanteile 28% erreichen;

p-Menth-2-en-1,4-diol besitzt einen relativen Produktanteil von 13 %.

Bei der überwiegenden Anzahl dieser Verbindungen sitzt die Azidgruppe an sekundären C-Atomen, und alle Verbindungen tragen die OH-Gruppe ausschließlich an tertiären Kohlenstoffatomen. Diese Tatsachen schließen für beide Darstellungsverfahren (Elektrolyse und photosensibilisierte Oxygenierung) als primären Reaktionsschritt eine Addition von Azidradikalen an die konjugierte Doppelbindung von α -Terpinen aus.

7. Die Aussagen zu den Wechselwirkungen von einerseits $N_3^{\cdot}$ mit $O_2(^3\Sigma_g^-)$ zu $X^{\cdot}$ bei der Elektrolyse und andererseits von N_3^- mit $O_2(^1\Delta_g)$ zu X^- bei Photooxygenierungen sollen möglichst einfach sein und zum gemeinsamen Reaktionsweg hinführen. Da Elektronenübertragungsprozesse auf den Sauerstoff thermodynamisch unwahrscheinlich und nach Analyse der Reaktionsprodukte auszuschließen sind, wird für die Elektrolyse Bildung von $N_3O_2^{\cdot}$ angenommen und für die Photooxygenierung Bildung von $N_3O_2^-$. Durch H-Abstraktion bzw. Protonierung bildet sich das erste gemeinsame Teilchen im zusammenführenden Reaktionsweg, das Hydroperoxyazid, N_3-OOH . Die Existenz von Hydroperoxyazid in der Gasphase scheint nach ersten massenspektrometrischen Versuchen möglich.
8. Hydroperoxyazid reagiert mit isolierten C=C-Doppelbindungen unter Verlust von HN_3 zu einer Peroxiran-Zwischenstufe, die von Azidionen nucleophil nach einem S_N2 -Mechanismus angegriffen wird (Reaktionsschema 1, S. 114). Dabei entstehen die nach Literaturangaben beobachteten trans-Additionsprodukte.
Mit konjugierten Dienen bilden sich allyl stabilisierte, kationische Zwischenstufen, die mit Azidionen zu den Produkten abreagieren (Reaktionsschema 2, S. 115).
9. Untersuchungen zum allgemeinen Reaktionsprinzip von Singulett-Sauerstoff mit negativen Ladungszentren werden mit Alkoholaten fortgeführt. Eingesetzt wird je ein Vertreter der primären, sekundären und tertiären Alkoholate: Benzylalkoholat, Isopropylalkoholat und tert.-Butylalkoholat. Singulett-Sauerstoff wird durch MWE von Sauerstoff außerhalb der Reaktionslösung erzeugt.
Wie die Untersuchungen zeigen, reagieren die aus Alkoholat und $O_2(^1\Delta_g)$ zunächst gebildeten Addukt-Anionen RO_3^- durch eine (intra- oder intermolekulare) α -H-Abstraktion zu den Produkten weiter.
Vom Addukt-Anion aus tert.-Butylat und Singulett-Sauerstoff wäre nur β -H-Abstraktion möglich. Das inerte Verhalten von tert.-Butylat gegenüber $O_2(^1\Delta_g)$ schließt einen

Mechanismus dieser Art aus, gleichzeitig aber auch die Bildung von $\cdot\text{O}_2^-$ durch eine Elektronenübertragung vom Alkoholat auf den Sauerstoff im $^1\Delta_g^-$ und $^3\Sigma_g^-$ Zustand.

10. Bei Elektrolyseversuchen mit Natriumazid als Leitsalz lassen sich Hydroperoxide an der Kathode zu den Alkoholen reduzieren. In Photooxygenierungsversuchen sind hauptsächlich drei Gründe für die Reduktion der Hydroperoxide zu den entsprechenden Alkoholen entscheidend:
- a) Eisen-katalysierte Zersetzung der Hydroperoxide durch Eisenspuren im verwendeten Natriumazid.
 - b) Reduktion von Hydroperoxiden unter Beteiligung von Azidionen, wobei vermutlich Einelektronenübertragung stattfindet, und dabei Azidradikale sowie Alkoxyradikale gebildet werden.
 - c) Die verwendeten Sensibilisatoren BR und MB besitzen um 400 nm ein optisches Fenster; für Hydroperoxide, die im Wellenlängenbereich dieser Sensibilisatordurchlässigkeit absorbieren, besteht die Möglichkeit einer photolytischen Zersetzung.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) K. Gollnick; Adv.Photochem. 6, 1 (1968)
- 2 a) H. Kautsky, H. de Bruijn, R. Neuwirt, W. Baumeister; Chem.Ber. 66, 1588 (1933)
- b) H. Kautsky; Biochem. Z. 291, 271 (1937)
- c) H. Kautsky; Trans.Farad.Soc. 35, 216 (1939)
- 3) J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids ; Mc Graw-Hill Book Co., Inc., New York 1963, Vol. 1
- 4) K. Gollnick; Radiation Research, Biomedical, Chemical and Physical Perspectives O.F. Nygaard, H.I. Adler, W.K. Sinclair, Ed., Academic Press, New York 1975, S. 590
- 5) S.J. Arnold, M. Kubo, E.A. Ogryzlo; Adv.Chem.Ser. 77, 133 (1968)
- 6) S.J. Arnold, E.A. Ogryzlo; Can.J.Phys. 45, 2053 (1967)
- 7) E.A. Ogryzlo, E.A. Pearson; J.Phys.Chem. 72, 2913 (1968)
- 8) W. Bader, E.A. Ogryzlo; Disc.Far.Soc. 37, 46 (1964)
- 9) H. Fuhr, J. Stauff; Z.Naturforsch. 28c, 302 (1973)
- 10) S.N. Foner, R.L. Hudson; J.Chem.Phys. 25, 601 (1956)
- 11) I.D. Clarke, R.P. Wayne; Mol.Phys. 18, 523 (1970)
- 12) E. Wasserman, V.J. Kuck, W.M. Delevan, W.A. Yager; J.Amer.Chem.Soc. 91, 1040 (1969)
- 13) K. Gollnick, G.O. Schenck, 'Oxygen as a Dienophil', in 1,4-Cycloaddition Reactions: The Diels-Alder Reaction in Heterocyclic Syntheses, J. Hamer, Ed., Academic Press, New York 1967, S. 255, Kap. 10
- 14) D. Evans, Chem.Comm., 1969, 367
- 15) R.P. Wayne; Adv.Photochem. 7, 311 (1969)
- 16 a) J.F. Noxon; Can.J.Phys. 39 1110 (1961)
- b) E.J. Corey, W.C. Taylor; J.Amer.Chem.Soc. 86, 3881 (1964)
- 17) K. Gollnick, G. Schade; Tetrahedron Lett. 1973, 857
- 18) K. Gollnick, D. Haisch, unveröffentlichte Ergebnisse in Lit. 4
- 19) K. Gollnick; Adv.Chem.Ser. 77, 78 (1968)
- 20) K. Gollnick, T. Franken, G. Schade, G. Dörhöfer; Ann.N.Y.Acad.Sci. 171, 89 (1970)
- 21) A.U. Khan, D.R. Kearns; Adv.Chem.Ser. 77, 143 (1968)
- 22) H. Tsubomura, R.S. Mulliken; J.Amer.Chem.Soc. 82, 5966 (1960)
- 23) D.R. Kearns; Chem.Rev. 71, 395 (1971)
- 24) C.S. Foote, S. Wexler; J.Amer.Chem.Soc. 86, 3879 (1964)

- 25) R.W. Murray, M.L. Kaplan; *J.Amer.Chem.Soc.* 90, 537 (1968); *ibid.* 91, 5358 (1969)
- 26) A.P. Schaap, K. Kees, A.L. Thayer; *J.Org.Chem.* 40, 1185 (1975)
- 27) H.H. Wasserman, J.R. Scheffer; *J.Amer.Chem.Soc.* 89, 3073 (1967)
- 28) J.W. Peters, J.N. Pitts, Jr., I. Rosenthal, H. Fuhr; *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 4348 (1972)
- 29) R.W. Denny, A. Nickon; *Org.React.* 20, 133 (1973)
- 30) C.S. Foote; *Pure Appl.Chem.* 27, 635 (1971)
- 31) R.B. Woodward, R. Hoffmann; *Angew.Chem.* 81, 797 (1969)
- 32) M.S.J. Dewar, A.C. Griffin, S. Kirschner; *J.Amer.Chem.Soc.* 96, 6225 (1974)
- 33) R.B. Woodward, T. Katz; *Tetrahedron* 5, 70 (1959)
- 34) K. Alder, H. Söll, H. Söll; *Ann.Chem.* 565, 87 (1949)
- 35) W. Fenical, D.R. Kearns, P. Radlick; *J.Amer.Chem.Soc.* 91, 3396 (1969)
- 36) K.R. Kopecky, C. Mumford; *Can.J.Chem.* 47, 709 (1969)
- 37) K. Gollnick, D. Haisch, G. Schade; *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 1747 (1972)
- 38) D.B. Sharp, American Chemical Society Meeting, 138. Abstr., p. 78 P, Sept. 1960
- 39) K.R. Kopecky, H.J. Reich; *Can.J.Chem.* 43, 2265 (1965)
- 40) M.J.S. Dewar, W. Thiel; *J.Amer.Chem.Soc.* 97, 3978 (1975)
- 41) J.C. Carmier, X. Deglise; *Bull.Soc.Chim.Fr.* 1973, 868
- 42) L.M. Stephenson, D.E. McClure, P.K. Sysak; *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 7888 (1973)
- 43) P.D. Bartlett, A.P. Schaap; *A.Amer.Chem.Soc.* 92, 3223 (1970)
- 44) S. Mazur, C.S. Foote; *J.Amer.Chem.Soc.* 92, 3295 (1970)
- 45) A.P. Schaap, G.R. Faler; *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 3381 (1973)
- 46) P.D. Bartlett, M.S. Ho; *J.Amer.Chem.Soc.* 96, 627 (1974)
- 47) C.W. Jefford, A.F. Boschung; *Helv.Chim.Acta* 57, 2257 (1974)
- 48) M.J.S. Dewar, A.C. Griffin, W. Thiel, I.J. Turchi; *J.Amer.Chem.Soc.* 97, 4439 (1975)
- 49) K. Yamaguchi, T. Fueno, H. Fukutome; *Chem.Phys.Lett.* 22, 466 (1973)
- 50) N.J. Turro, P. Lechtken; *Pure Appl.Chem.* 33, 363 (1973)
- 51) W.H. Richardson, M.B. Yelvington, E.H.O'Neal; *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 1619 (1972)
- 52) F. McCapra; *Pure App.Chem.* 24, 611 (1970)
- 53) N.J. Turro, P. Lechtken; *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 264 (1973)
- 54) E.H. White, J.D. Miano, C.J. Watkins, E.J. Breaux; *Angew.Chem.* 86, 292 (1974)
- 55) K. Gollnick, J.H.E. Lindner; *Tetrahedron Lett.* 1973, 1903
- 56) C. Ouannes, T. Wilson; *J.Amer.Chem.Soc.* 90, 6527 (1968)

- 57) C.S. Foote, J.W. Peters; J.Amer.Chem.Soc. 93, 3795 (1971)
- 58) C.H. Krauch, 'Neue Akzeptorsysteme der photosensibilisierten O₂-Übertragung', Diss. Univ. Göttingen, 1960
- 59) H.H. Wasserman, J.E. VanVerth; J.Amer.Chem.Soc. 96, 585 (1974)
- 60) R. Nilsson, P.B. Merkel, D.R. Kearns; Photochem. Photobiol. 16, 109 (1972)
- 61) H.F. Blum, 'Photodynamic Action and Diseases caused by Light'; Hafner Publ.Co., New York 1964
- 62) M.M. Mathews; Nature (London) 203, 1092 (1964)
- 63) G. Herzberg; Nature 133, 759 (1934)
- 64) R S. Mulliken; Phys.Rev. 32, 880 (1928)
- 65) L. Herzberg, G. Herzberg; Astrophys.J., 105, 353 (1947)
- 66) M.J. McEwan, L.F. Philipps; Accounts Chem.Res. 3, 9 (1970)
- 67) F.K. McTaggart; 'Plasma Chemistry in Electrical Discharges'; Elsevier Publ.Co., London 1967, Kapitel 3 und 4
- 68) E.J. Corey, W.C. Taylor; J.Amer.Chem.Soc. 86, 3881 (1964)
- 69) J.R. Scheffer, M.D. Ouchi; Tetrahedron Letters 1970, 223
- 70) J.N. Pitts, Jr., B.J. Finlayson; Angew.Chem. 87, 18 (1975) und dort zit. Lit.
- 71) J.G. Calvert, J.A. Kerr, K.L. Demerjian, R.D. McQuigg; Science 175, 751 (1972)
- 72) Th.J. Cook, T.A. Miller; Chem.Phys.Letters 25, 396 (1974)
- 73) P.D. Bartlett, G.D. Mendenhall, A.P. Schaap; Ann.N.Y.Acad.Sci. 171, 79 (1970)
- 74) H. Johnston, Proc.Nat.Acad.Sci USA 69, 2369 (1972)
- 75) H.S. Johnston, R. Graham; Can.J.Chem. 52, 1415 (1974)
- 76) K.F. Preston, R.F. Barr; J.Chem.Phys. 54, 3347 (1971)
- 77) R.J. Cvetanovic; Can.J.Chem. 52, 1452 (1974)
- 78 a) A. Fontijn, C.B. Meyer, H.I. Schiff; J.Chem.Phys. 40, 64 (1964)
 - b) A. Fontijn, D.E. Rosner; J.Chem.Phys. 46, 3275 (1967)
 - c) M.A.A. Clyne, B.A. Thrush; Disc.Far.Soc. 33, 139 (1962)
 - c) H.P. Broida, H.I. Schiff, T.M. Sugden; Trans.Far.Soc. 57, 259 (1961)
- 79) M.J.E. Gauthier, D.R. Snelling; Can.J.Chem. 52, 4007 (1974)
- 80) I.R. Beatti, 'Distickstofftrioxid'; Progress.Inorg.Chem. 5, 1 (1963)
- 81) G. Herzberg, 'Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules'; D. van Nostrand Com., Inc., New York 1950
 - a) S. 558
 - b) S. 315-318
 - c) S. 518
 - d) S. 522

- 82) H.G. Kuhn, 'Atomic Spectra'; Longman, London 1969, S. 318, 319
- 83) M. Jeunehomme, A.B.F. Duncan; J.Chem.Phys. 41, 1692 (1964)
- 84) J. Heicklen, N. Cohen; Adv.Photochem. 5, 157 (1968) und dort zit. Lit.
- 85) J. Heicklen; J.Phys.Chem. 70, 2456 (1966)
- 86) G. Herzberg, 'Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules'; D. van Nostrand Comp., Inc., New York 1966
 - a) S. 276-296
 - b) S. 484, 511, 605
 - c) S. 484, 588
- 87) M. Zelikoff, L.M. Aschenbrand; J.Chem.Phys. 27, 123 (1957)
- 88 a) I.T.N. Jones, K.D. Bayes; J.Chem.Phys. 59, 3119 (1973)
 - b) Th.C. Frankiewicz, R.S. Berry; J.Chem.Phys. 58, 1787 (1973)
- 89) E.A. Ogryzlo, B.A. Thrush; Chem.Phys.Letters 23, 34 (1973)
- 90) I.T.N. Jones, K.D. Bayes; J.Chem.Phys. 59, 4836 (1973)
- 91) K.F. Preston, R.J. Cvetanovic; J.Chem.Phys. 45, 2888 (1966)
- 92) F.E. Blacet, Th.C. Hall, Ph.A. Leighton; J.Amer.Chem.Soc. 84, 4011 (1962)
- 93 a) J.N. Pitts, Jr., J.H. Sharp, S.I. Chan; J.Chem.Phys. 40, 3655 (1964)
 - b) D. Neuberger, A.B.F. Duncan; J.Chem.Phys. 22, 1693 (1954)
- 94) A.G. Gaydon; Proc.Roy.Soc. 146A, 901 (1934)
- 95) T.N. Rao, S.S. Collier, J.G. Calvert; J.Amer.Chem.Soc. 91, 1609 (1969)
- 96 a) J.P. Smith, P. Urone; Environ.Sci.Technol. 8, 742 (1974)
 - b) R.A. Cox, S.A. Penkett; Nature 229, 486 (1971)
- 97) L. Herman, J. Akriche, H. Grenat; J.Quant.Spec. 2, 215 (1962)
- 98 a) P.W. Schenk, R. Steudel; Angew.Chem. 77, 437 (1965)
 - b) W.H. Beckenridge, T.A. Miller; J.Chem.Phys. 56, 465 (1972)
- 99) R.-D. Penzhorn, H. Güsten, U. Schurath, K.H. Becker; Environ.Sci.Technol. 8, 907 (1974)
- 100 a) K. Gollnick, G. Stracke; Tetrahedron Letters, 1971, 207
 - b) K. Gollnick, G. Stracke; Pure Appl.Chem. 33, 217 (1973)
- 101) K. Gorzny, G. Maahs; Angew.Chem. 85, 1055 (1973)
- 102) L. Gerö; Z.Phys. 118, 27 (1941)
- 103) J.G. Calvert, J.A. Kerr, K.L. Demerjian, R.D. McQuigg; Science 175, 751 (1972)
- 104) H.P. Sperling, S. Toly; Can.J.Chem. 51, 471 (1973)
- 105) E.W. Abrahamson, J.G.F. Littler, K.-P. Vo; J.Chem.Phys. 44, 4082 (1966)

- 106) R.D. McQuigg, J.G. Calvert; *J.Amer.Chem.Soc.* 91, 1590 (1969)
- 107) S. Glicker, L.J. Stief; *J.Chem.Phys.* 54, 2852 (1971)
- 108) Gmelins Handbuch der Anorgan.Chemie, Kohlenstoff 14 C, Teil C 2; Verlag Chemie 1972, S. 9 und dort zit. Lit.
- 109) F.K. McTaggart; *Australian J.Chem.* 17, 1182 (1964)
- 110) M. Jeunehomme, A.B.F. Duncan; *J.Chem.Phys.* 41, 1692 (1964)
- 111) G.W. Robinson; *Can.J.Phys.* 34, 699 (1956)
- 112) G.W. Robinson, V.E. DiGiorgio; *Can.J.Chem.* 36, 31 (1958)
- 113) W. Groth, W. Pessara, H.J. Rommel; *Z.Physik.Chem.* 32, 192 (1962)
- 114) G. Liuti, S. Dondes, P. Harteck; *J.Chem.Phys.* 44, 4051, 4052 (1966)
- 115) R.A. Rührwein, J.S. Hashman, J.W. Edwards; *J.Phys.Chem.* 64, 1317 (1960)
- 116) H.E. Ewans, P.P. Jennings; *Trans.Farad.Soc.* 61, 2153 (1965)
- 117) A.G. Gaydon, 'The Spectroscopy of Flames'; London 1957, S. 91
- 118) A.M. Falick, B.H. Mahan, R.J. Myers; *J.Chem.Phys.* 42, 1837 (1965)
- 119) K. Furukawa, E.W. Gray, E.A. Ogryzlo; *Ann.N.Y.Acad.Sci.* 171, 175 (1970)
- 120) R.P. Wayne; *Adv.Photochem.* 7, 332 bis 334 (1969)
- 121 a) H. Suhr; *Angew.Chem.* 84, 876 (1972)
- b) G.W. Robinson; *J.Chem.Phys.* 22, 1384 (1954)
- c) G.D. Morgan; *Science Progr.* 41, 22 (1953)
- 122) N.F. Mott, H.S.W. Massey; 'The Theory of Atomic Collisions'; 3.ed., Oxford 1971
- 123) C.S. Foote, S. Wexler, W. Ando; *Tetrahedron Letters* 1965, 4111
- 124) C.S. Foote; *Accounts Chem.Res.* 1, 104 (1968)
- 125) C.S. Foote, R.W. Denny; *J.Amer.Chem.Soc.* 93, 5162 (1971)
- 126) A. Nickon, J.F. Bagli; *J.Amer.Chem.Soc.* 81, 6330 (1959); *ibid.* 83, 1498 (1961)
- 127) K. Gollnick, G.O. Schenck; *Pure Appl.Chem.* 9, 507 (1964)
- 128) K. Gollnick, S. Schroeter, G. Ohloff, G. Schade, G.O. Schenck; *Ann.Chem.* 687 (1965)
- 129) S.P. Acharya; *Tetrahedron Letters* 1966, 4117
- 130) G.O. Schenck, K. Gollnick; *Forsch.Ber., Land Nordrhein-Westfalen*, No. 1256, Westdeutscher Verlag, Köln u. Opladen, 1963
- 131) E.J. Bowen, *Adv.Photochem.* 1, 23 (1963)
- 132) P.B. Merkel, D.R. Kearns; *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 1029 (1972)
- 133) P.B. Merkel, R. Nilsson, D.R. Kearns; *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 1030 (1972)
- 134) C.S. Foote, E.R. Peterson, K.W. Lee; *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 1032 (1972)
- 135) R.H. Young, D. Brewer, R.A. Keller; *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 375 (1973)

- 136) P.B. Merkel, D.R. Kearns; *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 7244 (1972)
- 137) C.S. Foote, R.W. Denny; *J.Amer.Chem.Soc.* 93, 5168 (1971)
- 138) W. Fenical, D.R. Kearns, P. Radlick; *J.Amer.Chem.Soc.* 91, 7771 (1969)
- 139) G.O. Schenck, K.H. Schulte-Elte; *Ann.Chem.* 618, 185 (1958)
- 140) D.R. Kearns, R.A. Hollins, A.U. Khan, R.W. Chambers, P. Radlick; *J.Amer.Chem.Soc.* 89, 5455 (1967)
- 141) P.B. Merkel, D.R. Kearns; *Chem.Phys.Lett.* 12, 120 (1971)
- 142) N. Hasty, P.B. Merkel, P. Radlick, D.R. Kearns; *Tetrahedron Letters* 1972, 49
- 143) A.A. Frost, R.G. Pearson; 'Kinetik und Mechanismus homogener chem. Reaktionen', Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 159
- 144) C.S. Foote, T.T. Fujimoto, Y.C. Chang; *Tetrahedron Letters* 1972, 45
- 145) O. Stern, M. Volmer; *Physik.Z.* 20, 183 (1919)
- 146) K. Gollnick, G. Schade, D. Haisch; unveröffentlichte Ergebnisse
- 147) K. Gollnick; private Mitteilungen
- 148 a) B.L. Evans, A.D. Yoffe, P. Gray; *Chem.Rev.* 59, 518 (1959)
b) P. Potzinger, Diplomarbeit 1963, Graz
- 149) H. Schäfer; *Angew.Chem.* 82, 134 (1970)
- 150 a) D.L. Maricle, W.G. Hodgson; *Anal.Chem.* 37, 1562 (1965)
b) B. Kastening, G. Kazemifard; *Ber.Bunsenges.* 74, 551 (1970)
- 151) J. Chavelet, F. Rouelle, L. Gierst, J.P. Lambert; *J.Electroanal.Chem.* 39 201 (1972)
- 152) J. Berkowitz, W.A. Chupka; *J.Chem.Phys.* 55, 2733 (1971)
- 153) E.T. Verdier; *Compt.Rend.* 216, 183 (1943)
- 154 a) R. Audubert, E.T. Verdier; *Compt.Rend.* 208, 1984 (1939)
b) R. Audubert, E.R. Verdier; *Bull.Soc.Chim.France* 7, 907 (1940)
- 155 a) E.T. Verdier; *Comp.Rend.* 214, 617 (1942)
b) E.T. Verdier; *J.Chim.Phys.* 41, 228 (1944)
- 156) Nach J.M. McCord, J. Fridovich; *J.Biol.Chem.* 244, 6049 (1969)
- 157) J.A. Howard, K.U. Ingold; *Can.J.Chem.* 45, 793 (1967)
- 158) P. Margaretha, S. Solar; *Angew.Chem.* 84, 1102 (1972)
- 159) N.M. Hasty, D.R. Kearns; *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 3380 (1973)
- 160) E. Koch; *Tetrahedron* 24, 6295 (1968)
- 161) A. Windaus, J. Brunken; *Ann.Chem.* 460, 225 (1928)
- 162) E.J. Bowen; *Trans.Farad.Soc.* 50, 97 (1954)
- 163) R. Livingston, V.S. Rao; *J.Phys.Chem.* 63, 794 (1959)

- 164 a) G.O. Schenck, K. Ziegler; *Naturwiss.* 32, 157 (1944)
b) G.O. Schenck, K.G. Kinkel, H.-J. Mertens; *Ann.Chem.* 584, 125 (1953)
- 165) K. Adamic, H.A. Howard, K.U. Ingold; *Can.J.Chem.* 47, 3803 (1969)
- 166 a) J.K. Kochi, 'Free Radicals', Vol. II; John Wiley and Sons, New York 1973
b) S. 15 und dort zit. Lit.
c) S. 9, 67
- 167) J. Boche, O. Runquist; *J.Org.Chem.* 33, 4285 (1968)
- 168) K.H. Schulte-Elte, B. Willhalm, G. Ohloff; *Angew.Chem.* 81, 1045 (1969)
- 169) G.O. Pierson, O.A. Runquist; *J.Org.Chem.* 34, 3654 (1969)
- 170) E. Breitmaier, G. Jung, W. Voelter; *Angew.Chem.* 83, 659 (1971)
- 171 a) C.C. Hinckley; *J.Amer.Chem.Soc.* 91, 5160 (1969)
b) C.C. Hinckley; *J.Org.Chem.* 35, 2834 (1970)
- 172) A. Ius, G. Vecchio, G. Carrea; *Tetrahedron Letters* 1972, 1543
- 173 a) O.L. Chapman, R.W. King; *J.Amer.Chem.Soc.* 86, 1256 (1964)
b) D.E. McGreer, M.M. Mocek; *J.Chem.Educ.* 40, 358 (1963)
- 174) Ch.P. Rader; *J.Amer.Chem.Soc.* 91, 3248 (1969)
- 175) A.I. Schatenstein; 'Isotopenaustausch und Substitution des Wasserstoffs in organ. Verbindungen'; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962
- 176) G.E. Maciel, J.W. McIver, N.S. Ostlund, J.A. Pople; *J.Amer.Chem.Soc.* 92, 1, 4151, 4497, 4506 (1970)
- 177) H.J. Keller, K.E. Schwarzahns; *Angew.Chem.* 82, 227 (1970) und dort zit. Lit.
- 178 a) F.W. Küster, A. Thiel, K. Fischbeck, 'Logarithmische Rechentafeln'; Walter de Gruyter u. Co., Berlin 1965, S. 190
b) J. Topping, 'Fehlerrechnung'; Verlag Chemie, Weinheim 1975
- 179) R. Nilsson, D.R. Kearns; *J.Phys.Chem.* 78, 1681 (1974)
- 180) A.R. Forester, J.M. Hay, R.H. Thomsen, 'Organic Chemistry of Stable Free Radicals'; Academic Press, New York 1968, S. 152
- 181) K. Gollnick, unveröffentlichte Ergebnisse
- 182) H.W. Lucien; *J.Amer.Chem.Soc.* 80, 4458 (1958)
- 183) M.P. Doyle, P.P. Maciejko, S.C. Busman; *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 952 (1973)
- 184) K. Gollnick, J.H.E. Lindner; *Tetrahedron Letters* 1973, 1903
- 185) C.S. Foote, J.W. Peters; *J.Amer.Chem.Soc.* 93, 3795 (1971)
- 186 a) A.U. Khan; *Science* 168, 476 (1970)
b) E.A. Mayeda, A.J. Bard; *J.Amer.Chem.Soc.* 96, 4023 (1974)
- 187) K.H. Becker, W. Groth, U. Schurath; *Chem.Phys.Letters* 8, 259 (1971)

- 188) D.H. Stedman, H. Niki; *Environmental Sci. Technol.* 7, 735 (1973)
- 189 a) G.O. Schenck, H.D. Becker; *Angew. Chem.* 70, 504 (1958)
- b) G.O. Schenck, H.D. Becker, K.H. Schulte-Elte, C.H. Krauch; *Ber.* 96, 509 (1963)
- 190) Houben-Weyl, 'Methoden in der Organ. Chemie', Bd. VI/2, 'Umwandlung von Metallalkoholaten, -phenolaten', Ed. E. Müller; Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, S. 70
- 191 a) G. Sosnowsky, D.J. Rawlinson in 'Organic Peroxides', Vol. III. Ed. D. Swern; Wiley Interscience, New York 1971
- b) S. 171 und dort zit. Lit.
- 192) 'Handbook of Chemistry and Physics', 51. Ausgabe, Ed. R.C. Weast; Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1970-71, S. D 1
- 193) Houben-Weyl, 'Methoden in der Organ. Chemie', Bd. II, 'Analytische Methoden', Ed. E. Müller; Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953, S. 459, 982
- 194 a) C.J. Pedersen; *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 7017 (1967)
- b) C.J. Pedersen, H.K. Frensdorff; *Angew. Chem.* 84, 16 (1972)
- c) J.J. Christensen, D.J. Eatough, R.M. Jzatt; *Chem. Rev.* 74, 371 (1974)
- 195) D. Bernabei, 'Kryptatbildner', Ed. E. Merck; Kontakte 2, 27 (1973)
- 196) G.W. Gokel, D.J. Cram, C.L. Liotta, H.P. Harris, F.L. Cook; *J. Org. Chem.* 39, 2445 (1974)
- 197) H.L. Rees, D.H. Anderson; *Anal. Chem.* 21, 989 (1949)
- 198) UV-Atlas Organ. Verbindungen; Herausgeber H.H. Perkampus, I. Sandeman, C.J. Timmons, Verlag Chemie, Weinheim 1966, Bd. 2, D8/13, D8/1
- 199) H. Hock, Shon Lang; *Chem. Ber.* 75, 313 (1942)
- 200 a) E.R. Bell, J.H. Raley, F.F. Rust, F.H. Seubold, W.E. Vaughan; *Disc. Farad. Soc.* 10, 242 (1951)
- b) J.R. Thomas; *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 246 (1955)
- 201) H. Hock, H. Kropf; *Chem. Ber.* 91, 1681 (1958)
- 202) G.A. Russell; *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 3871 (1957)
- 203 a) P.D. Bartlett, P. Günther; *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3288 (1966)
- b) P.D. Bartlett, G. Guaraldi; *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 4799 (1967)
- 204 a) M.S. Karasch, A. Fono, W. Nudenberg; *J. Org. Chem.* 15, 763 (1950)
- b) M.S. Karasch, A. Fono; *J. Org. Chem.* 24, 72 (1959)
- 205) M. Schneider; *Z. phys. chem. Unterr.* 39, 273 (1926)
- 206) A. Benrath, *J. prakt. Chem.* 72, 220 (1905)
- 207 a) G.O. Schenck, K.H. Schulte-Elte; *Ann. Chem.* 618, 193 b (1958)
- b) L. Horner, W. Jürgeleit; *Ann. Chem.* 591, 138 (1955)

- 208 a) J.D.C. Wilson II (to E.I. du Pont de Nemours u. Co.) U.S. 2, 838, 524; 10.6.1958
- b) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967; S. 544
- c) F. Ullmann; Encyclopädie der techn. Chemie, 3. Auflage, Bd. III
Urban und Schwarzenberg, München-Berlin 1953, S. 150
- 209 a) G. Swift, D. Swern; J.Org.Chem. 31, 4226 (1966)
- b) J.D. Ingham, W.L. Petty, P.L. Nichols, jr.; J.Org.Chem. 21, 373 (1956)
- 210) E. Lieber, T.S. Chao, C.N.R. Rao; J.Org.Chem. 22, 238 (1957)
- 211) J.A.R. Samson, 'Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy';
John Wiley, New York 1967, S. 158
- 212) G.O. Schenck; DECHEMA-Monographien 24, 105 (1955)
- 213) G.O. Schenck, 'Präparative Organische Photochemie', Ed. A. Schönberg;
Springer-Verlag, Berlin 1958, S. 210
- 214) G.O. Müller, 'Praktikum der Quantitativen Chemischen Analyse';
Hirzel Verlag, Leipzig, 8. Auflage 1966, S. 368, 369
- 215) A. Köster-Pflugmacher, 'Qualitative Schnellanalyse der Kationen und Anionen';
Walter de Gruyter und Co., Berlin 1965, S. 16
- 216) D.H.R. Barton, R.K. Haynes, G. Leclerc, Ph.D. Magnus, J.D. Menzies;
J.Chem.Soc. Perkin I, 1975, 2055

LEBENS LAUF

Dieter Haisch,

geboren am 6. Februar 1942

in Stuttgart als fünftes Kind des Kaufmanns
Max Haisch und seiner Ehefrau Marie,
geb. Sigwart.

Sept. 1948 bis April 1952:

Besuch der Volksschule in Stuttgart
(Falkertschule).

Mai 1952 bis März 1962:

Besuch des mathem.-naturwiss. Friedrich-
Eugens-Gymnasiums in Stuttgart.

Febr. 1962

Reifeprüfung und Erlangung der Hochschulreife

Okt. 1962 bis Sept. 1964:

Militärdienst bei der Luftwaffe als
Soldat auf Zeit.

Sept. 1964:

Beförderung zum Leutnant der Reserve.

Wintersemester 1964/65:

Beginn des Studiums der Chemie an der
Ludwig-Maximilians-Universität München.

Okt. 1967:

Diplomchemiker-Vorprüfung.

Febr. 1970:

Diplomchemiker-Hauptprüfung.

Mai 1970 bis Sept. 1971:

Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn
Prof. Dr. K. Gollnick am Institut für Organische
Chemie der Universität München.

Juli 1970 bis Sept. 1971:

Studentische Hilfskraft.

Seit Sept. 1971:

Diplom-Chemiker.

Okt. 1971 bis Sept. 1975:

Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Herrn
Prof. Dr. K. Gollnick am Institut für Organische
Chemie der Universität München im Rahmen
eines zeitlich befristeten, von der Deutschen
Forschungsgemeinschaft finanzierten For-
schungsvorhabens.

Seit Okt. 1971:

Anfertigung der Dissertation unter Leitung
von Herrn Prof. Dr. K. Gollnick.

Juli und Aug. 1972:

Besuch des 47. Studentenferienkurses
der BASF in Ludwigshafen.

April und Mai 1973:

Pflichtwehrübung.

Seit Nov. 1975:

Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut
für Organische Chemie der Universität München,
zur Zeit als Assistent in der Ausbildung der
Medizinstudenten tätig.

Come what come may,
The hour and time runs through the roughest day.

W. Shakespeare

